σ- und π-Komplexe phenylsubstituierter sechsgliedriger Heteroaromaten

Jürgen Deberitz

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0059

σ- und π-Komplexe phenylsubstituierter sechsgliedriger Heteroaromaten

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Jürgen Deberitz

aus

Pritzwalk

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth
2. Prof. Dr. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 10. 1972

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1969 bis September 1971 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser Stelle für viele Anregungen, sein ständiges Interesse und seinen freundschaftlichen Rat herzlich gedankt.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung und Aufgabenstellung..... 1

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Komplexe des 2.4.6-Triphenylphosphorins

1) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 5

2) cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 20

3) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-tricarbonyle (M = Cr, Mo)..... 29

II. Komplexe des 4-Phenylpyridins

4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 40

III. Komplexe des 2.6-Diphenylpyridins

2.6-Diphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl und 2.6-Diphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl)..... 48

IV. Komplexe des 2.4.6-Triphenylpyridins

2.4.6-Triphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl, 2.4.6-Triphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl) und 2.4.6-Triphenylpyridin-tris(chrom(0)-tricarbonyl). 58

V. Komplexe des 1.3.5-Triphenylbenzols

1.3.5-Triphenylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl, 1.3.5-Triphenylbenzol-bis(chrom(0)-tricarbonyl) und 1.3.5-Triphenylbenzol-tris(chrom(0)-tricarbonyl).. 69

C. Spektroskopische Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich..... 80

D. Beschreibung der Versuche

I. Apparative Hilfsmittel..... 95

II. Lösungsmittel..... 95

III. Analysenmethoden..... 95

1) Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff..... 95

2) Phosphor, Sauerstoff, Molybdän..... 95

3) Chrom..... 95

Seite

4) Spektren

a) Infrarotspektren..... 96
b) ^{1}H-NMR-Spektren..... 96
c) ^{31}P-NMR-Spektren..... 96
d) UV-Spektren..... 96
e) Massenspektren..... 96

IV. Ausgangsverbindungen

1) Metallcarbonyle, 4-Phenylpyridin und 1.3.5-Triphenylbenzol..... 97
2) 2.4.6-Triphenylphosphorin..... 97
3) 2.4.6-Triphenylpyridin..... 97
4) 2.6-Diphenylpyridin..... 98
5) Mesitylen-molybdän(0)-tricarbonyl..... 99
6) Bicyclo(2.2.1)heptadien-metall(0)-tetracarbonyle (M = Cr, Mo)..... 99
7) Diacetonitril-wolfram(0)-tetracarbonyl..... 99

V. Umsetzungen

1) Metallcarbonylkomplexe des 2.4.6-Triphenylphosphorins

a) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 100
b) cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 102
c) 2.4.6-Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl..... 104
d) 2.4.6-Triphenylphosphorin-molybdän(0)-tricarbonyl..... 104

2) Metallcarbonylkomplexe des 4-Phenylpyridins

4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)..... 105

3) Metallcarbonylkomplexe des 2.6-Diphenylpyridins

a) 2.6-Diphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl.... 107
b) 2.6-Diphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl) 107

4) Metallcarbonylkomplexe des 2.4.6-Triphenylpyridins

a) 2.4.6-Triphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl. 108
b) 2.4.6-Triphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl)..... 108
c) 2.4.6-Triphenylpyridin-tris(chrom(0)-tricarbonyl)..... 109

Seite

5) Metallcarbonylkomplexe des 1.3.5-Triphenylbenzols

a) 1.3.5-Triphenylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl.. 110

b) 1.3.5-Triphenylbenzol-bis(chrom(0)-tricarbonyl)..... 110

c) 1.3.5-Triphenylbenzol-tris(chrom(0)-tricarbonyl)..... 111

E. Zusammenfassung der Ergebnisse..... 112

F. Literaturverzeichnis..... 114

A. Einleitung und Aufgabenstellung

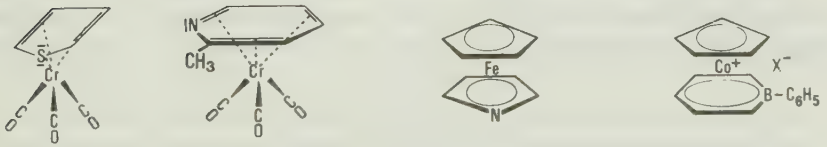
Reine und gemischte carbocyclische Komplexe der Übergangsmetalle mit zentrisch über 4, 6 oder 8 π-Elektronen gebundenen Ringsystemen sind seit langem bekannt, aber auch heute noch von großem präparativen und bindungstheoretischen Interesse.

π-Komplexe von Benzolderivaten mit dem Übergangsmetall Chrom wurden erstmals 1919 von H e i n [1] erhalten, jedoch noch nicht als solche erkannt. Erst nach der Entdeckung des Ferrocens [2] schlug O n s a g e r [3] 1954 aufgrund der an diesem Molekül gewonnenen Erkenntnisse für die Hein'schen Verbindungen eine grundlegend neue 'Doppelkegel'-Struktur vor. Seitdem wurde eine Vielzahl von π-Komplexen benzoider Systeme mit fast allen Übergangsmetallen beschrieben.

Im Gegensatz dazu kennt man bis heute nur wenige Komplexe mit π-gebundenen aromatischen Heterocyclen. Als erster Typ dieser Art wurde von E.O. F i s c h e r und K. Ö f e l e das π-Thiophen-chrom(0)-tricarbonyl [4] dargestellt (Abb.1, A). Ihm folgte wenig später das Thiophen-eisen(0)-dicarbonyl [5], sowie das Picolin-chrom(0)-tricarbonyl [6] (Abb.1, B) als Vertreter eines π-gebundenen, sechsgliedrigen Heterocyclus. Weitere Koordinationsverbindungen leiten sich vom Pyrrol ab [7][8] (Abb.1, C). Vor kurzem konnte ein Kobaltkomplex mit einem Derivat des - mit dem Benzol isoelektronischen - Hydridoborinations $C_5BH_6^-$ dargestellt werden [9] (Abb.1, D).

Abb.1

π-Komplexe mit aromatischen Heterocyclen

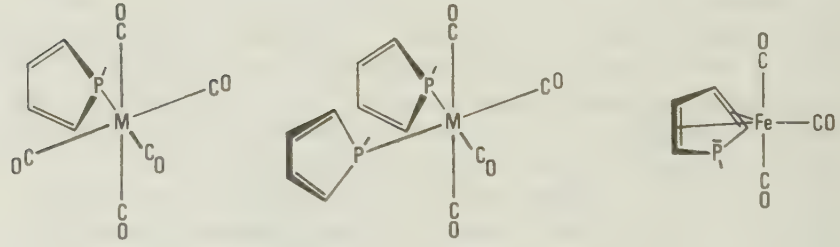


A B C D

Versuche, π-gebundene Phosphol-metall-komplexe darzustellen, führten zu σ-Verbindungen. Dieses System ist ein formales Homologes des Pyrrols und mit dem Cyclopentadienylanion isoelektronisch, verhält sich jedoch nicht nur chemisch [10], sondern auch komplexchemisch wie ein Phosphin bzw. Dien.

Bei der Reaktion von 1.2.5-Triphenylphosphol mit den Hexacarbonylen des Cr, Mo und W erhält man Pentacarbonyle des Typs E (Abb.2) [11]; die Verdrängung von Toluol aus π-Toluolmolybdän(0)-tricarbonyl führt zu σ-Bis(1.2.5-triphenylphosphol)-molybdän(0)-tetracarbonyl (Abb.2, F). Nur bei der Umsetzung des Phosphols mit $Fe(CO)_5$ werden die beiden C=C-Doppelbindungen des Liganden zur π-Komplexbindung herangezogen [11)12)] (Abb.2, G).

Abb.2
Phospolkomplexe



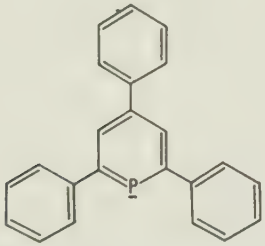
E F G

Mit dem 2.4.6-Triphenylphosphorin (Triphenylphosphabenzol) wurde von G. M ä r k l eine den Pyridinen analoge Verbindungsklasse eröffnet. Heute sind bereits zahlreiche Derivate des Phosphorins bekannt [13-15], und auch der unsubstituierte Ring konnte kürzlich dargestellt werden [16].

Die beträchtliche Stabilität sowie das chemische Verhalten der Phosphorinderivate [13-15)17)] legen nahe, daß der Heterocyclus ein resonanzstabilisiertes 6π-Elektronensystem besitzt. Der fast planare Bau des Ringes konnte durch Strukturuntersuchungen bewiesen werden [18)19)].

Es lag nahe, zu untersuchen, ob von diesem System ein Metallkomplex mit π-gebundenem Phosphorinring darstellbar ist. Als Modellsubstanz wurde das relativ leicht zugängliche 2.4.6-Triphenylphosphorin (Abb.3) verwendet.

Abb. 3
2.4.6-Triphenylphosphorin



Später wurden die Untersuchungen auf Metallkomplexe des homologen 2.4.6-Triphenylpyridins, weiterer phenylsubstituierter Pyridine und des 1.3.5-Triphenylbenzols ausgeweitet.

Sowohl das Phenylphosphorin als auch die -pyridine besitzen drei basische Zentren, die zur Komplexbildung mit Metallen befähigt sind: Einerseits weist das Heteroatom (P oder N) σ-Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetallen auf; die phosphinanalogen Phospholkomplexe [11] wurden bereits erwähnt. Auch eine größere Zahl von Pyridinkomplexen, in denen das Stickstoffatom an ein Metall σ-gebunden ist, wurden dargestellt [20)21)].

Andererseits besteht die Möglichkeit zur π-Bindung des Heterocyclus an Metallcarbonylreste. Ein Beispiel dafür ist das Picolin-chrom(0)-tricarbonyl [6)], in dem drei Koordinationsstellen des oktaedrischen $Cr(CO)_6$ durch den Pyridinring besetzt werden. Ein analoger Komplex des Phosphorins war unbekannt.

Außerdem sollten sich Verbindungen mit den carbocyclischen Phenylsubstituenten als π-Liganden darstellen lassen; beim 1.3.5-Triphenylbenzol die einzige Möglichkeit, außer der gleichartigen Bindung des Metalls an den zentralen Ring.

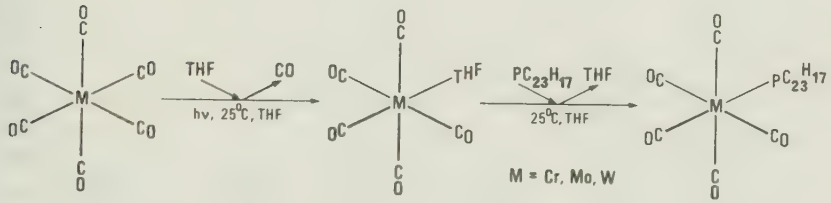
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, zu versuchen, Komplexe der beschriebenen Typen mit den Hexacarbonylen des Chrom, Molybdän und Wolfram darzustellen, um Auskunft über die relativen σ- und π-Donorstärken der phenylsubstituierten Benzole, Pyridine und Phosphorine zu erhalten.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Komplexe des 2.4.6-Triphenylphosphorins

1) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle (M=Cr,Mo,W)

Bei der indirekten, photochemischen Umsetzung [22] von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl in Tetrahydrofuran erhält man die entsprechenden Metall-σ-pentacarbonylkomplexe in etwa 50proz. Ausbeute.



Die orangen bis tiefgelben Verbindungen sind im festen, kristallinen Zustand an der Luft stabil, in Lösung dagegen zersetzlich. Ihre Löslichkeit ist in praktisch allen organischen Solventien gut.

Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften sind der folgenden Tab. 1 (S. 6) zu entnehmen.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen - in Cyclohexan aufgenommen - zeigen im Carbonylbereich zwei Absorptionen, von denen die stärkere auf der kurzwelligen Seite noch eine Schulter besitzt (Abb.4, S. 7).

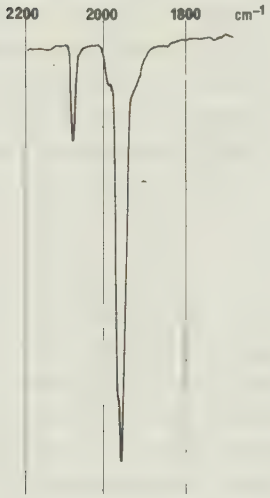
Tab. 1

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$PC_{23}H_{17}\cdot M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Fp (°C)	Farbe	νCO [b] (cm^{-1})	δ^1H [c] (τ)	J(PH) (ppm)	$\delta^{31}P$ [d] (ppm)	UV [f] ν (cm^{-1})	UV [f] ε
$C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$	140-1	orange	2072 w 1968 sh 1959 vs	1,73 D 2,01 D 2,52 M	16,5	-197,8	24.600 34.350	15.750 20.950
$C_{23}H_{17}PMo(CO)_5$	137-9	tiefgelb	2076 w 1967 sh 1960 vs	1,70 D 1,97 D 2,50 M	15,8	-180,3 [e]	24.850 31.200 33.700	23.200 14.300 22.600
$C_{23}H_{17}PW(CO)_5$	152-3	orange	2079 w 1965 sh 1953 vs	1,67 D 1,96 D 2,48	17,5	-156,3	24.500 25.200 30.500 34.100	19.700 19.300 11.300 19.950
$C_{23}H_{17}P$ [a]	169-71	gelblich		1,72 D 1,82 D 2,27 M 2,60 M			32.200 34.400	18.500 31.850

D = Dublett
M = Multiplett
a) $C_{23}H_{17}P$ = 2.4.6-Triphenylphosphorin
b) Lösung in Cyclohexan
c) Lösung in THF, TMS intern
d) Lösung in THF, 85proz. H_3PO_4 extern
e) Lösung in CH_2Cl_2, 85proz. H_3PO_4 extern
f) Lösung in Benzol

Abb. 4
IR-Spektrum des $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_5$
(in C_6H_{12})



Für eine Pentacarbonylverbindung mit C_{4v}-Symmetrie, ohne Berücksichtigung des Liganden L, werden theoretisch drei IR-aktive CO-Schwingungen erwartet [23].

$A_1^{(2)}$ E $A_1^{(1)}$

Die vollsymmetrische $A_1^{(2)}$-Schwingung trägt nur wenig zur Änderung des Dipolmomentes bei. Ihre Intensität muß dementsprechend gering sein. Die Absorptionen für die $A_1^{(1)}$ und die E-Schwingung sind erfahrungsgemäß fast gleich stark und liegen bei phosphinsubstituierten Pentacarbonylen der VI. Nebengruppe sehr nahe beieinander.

Unter Berücksichtigung der relativen Lage der Banden zueinander ist die in Tab. 2 vorgenommene Zuordnung möglich, wie ein Vergleich mit anderen monosubstituierten Phosphin-metall-pentacarbonylen nahelegt.

Tab. 2

CO-Frequenzen einiger phosphinsubstituierter Metallpentacarbony

Verbindung	$\nu CO(cm^{-1})$ $A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	E	LM	Lit.
$H_3PCr(CO)_5$	2075	1953	1924	C_6H_{14}	24
$H_3PMo(CO)_5$	2081	1956	1925	"	"
$H_3PW(CO)_5$	2083	1953	1921	"	"
$[(CH_3)_3C]_3PCr(CO)_5$	2062	1937	1918	CH_2Cl_2	25
$[(CH_3)_3C]_3PMo(CO)_5$	2073	1944	1907	"	"
$[(CH_3)_3C]_3PW(CO)_5$	2081	1907	1871	"	"
$(C_6H_5)_3PCr(CO)_5$	2070	1944	1944	$CHCl_3$	26
$(C_6H_5)_3PMo(CO)_5$	2078	1951	1951	"	"
$(C_6H_5)_3PW(CO)_5$	2074	1943	1943	"	"
$C_{22}H_{17}PCr(CO)_5$ a)	2077	1950	1950	"	11
$C_{22}H_{17}PMo(CO)_5$	2070	1943	1943	"	"
$C_{22}H_{17}PW(CO)_5$	2063	1934	1934	"	"
$(CH_3O)_3PMo(CO)_5$	2082	1970	1956	C_6H_{14}	27
$(C_2H_5O)_3PMo(CO)_5$	2080	1966	1952	"	"
$(C_6H_5O)_3PCr(CO)_5$	2080	1960	1960	DME b)	28
$(C_6H_5O)_3PMo(CO)_5$	2085	1972	1967	C_6H_{14}	27
$C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$	2072	1968	1959	C_6H_{12}	
	2071	1958	1958	$CHCl_3$	
$C_{23}H_{17}PMo(CO)_5$	2076	1967	1960	C_6H_{12}	
	2079	1962	1962	$CHCl_3$	
$C_{23}H_{17}PW(CO)_5$	2079	1965	1953	C_6H_{12}	

a) $C_{22}H_{17}P$ = 1.2.5-Triphenylphosphol; b) DME = Dimethoxyäthan

In dieser Aufstellung wurde die sehr intensitätsschwache B_1-Schwingung (Raman-aktiv) nicht mit aufgeführt, da ihre Bestimmung unzuverlässig ist [29]. Geringe Verunreinigungen mit Hexacarbonyl können diese Bande vortäuschen.

2.4.6-Triphenylphosphorin ist in diesen Verbindungen über das Heteroatom an das Metall gebunden. Phosphine sind σ-Donoren und π-Akzeptoren, während Amine nur als Lieferanten von σ-Elektronendichte fungieren können. Die Daten der Tab. 2 lehren, daß die $A_1^{(1)}$- und E-CO-Banden der Pentacarbonylkomplexe des Triphenylphosphorins kurzwelliger liegen als in den entsprechenden Komplexen mit Phosphin, Tri-t-butylphosphin und Triphenylphosphol. Dies kann man in dem Sinne interpretieren, daß das Triphenylphosphorin insgesamt weniger Elektronendichte an das Metallatom abgibt als die R_3P-Liganden.

R.J. Angelici und M.D. Malone [30] lehnen das Vorhandensein einer π-Rückbindung vom Metall zum Phosphorliganden ab. Die Lage der CO-Valenzschwingungen reflektiere nur die σ-Donorstärke des Phosphins. Diese stehe in direkter Beziehung zum pK_a-Wert des Liganden. Es ist aber fraglich, ob dieser Wert, der ein Maß für die Affinität gegenüber einem Proton ist, zur Interpretation von Effekten in Metall-Ligand-Bindungen herangezogen werden kann.

Im Gegensatz zu der Auffassung von Angelici et al. stehen Untersuchungen von W. Strohmeier und F.J. Müller [31], die eindeutig das Vorhandensein einer dπ-dπ-Metall-Phosphor-Rückbindung aus den IR-Spektren von Carbonylverbindungen nachweisen. Zum gleichen Ergebnis kamen unabhängig von diesen Autoren auch W.A.G. Graham [32], sowie R.P. Stewart und P.M. Treichel [33]. Bei der Diskussion von CO-Frequenzen müssen neben σ- ebenfalls π-Parameter, wenn auch in untergeordnetem Maße, berücksichtigt werden.

Die erhaltenen Werte, vor allem die der $A_1^{(1)}$-Schwingung, deuten darauf hin, daß 2.4.6-Triphenylphosphorin ein etwas besserer π-Akzeptor als die anderen aufgeführten Liganden ist. Beim Phosphorin können wahrscheinlich nicht nur d-Orbitale des P-Atoms, sondern auch entsprechende Molekülorbitale des heterocyclischen Ringes zur Rückbindung herangezogen werden.

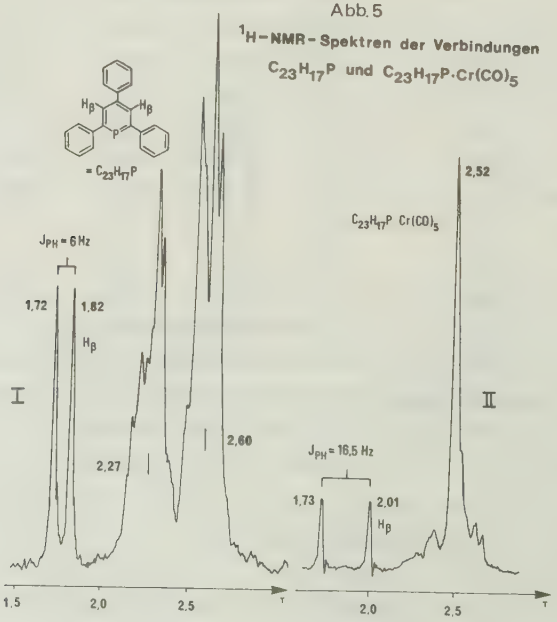
Andererseits muß das 2.4.6-Triphenylphosphorin als schlechter σ-Donor angesehen werden. Während Phosphine leicht Diboran anlagern, sind entsprechende Addukte des Phosphorins instabil [34]. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, daß die π-Akzeptorfähigkeit des Phosphorins für die Verschiebung der $A_1^{(1)}$-CO-Schwingung in den kurzwelligen Bereich verantwortlich ist. Es wird weniger Elektronendichte vom Metall in das antibindende π*-Orbital der trans-ständigen CO-Gruppe übertragen, der CO-Bindungsgrad nimmt zu.

Nach Lage der Banden gleicht das 2.4.6-Triphenylphosphorin in seinen σ-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften stark den Phosphiten, bei denen auch eine stärkere Rückbindung vom Metall als bei den Phosphinen angenommen werden muß.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des freien 2.4.6-Triphenylphosphorins (Abb. 5, I) lassen sich deutlich die Signale der o-Protonen, sowie m- und p-Protonen der Phenylsubstituenten unterscheiden. Neben diesen beiden Multipletts bei τ = 2,27 und τ = 2,60 ist das Dublett der zum Phosphor β-ständigen Protonen am Heterocyclus bei τ = 1,72 und τ = 1,82 charakteristisch. Die Kopplungskonstante J(PH) beträgt 6 Hz.

Abb. 5

^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $C_{23}H_{17}P$ und $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_5$



In den ^{1}H-NMR-Spektren der 2.4.6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyle findet man nur noch das Dublett mit wesentlich vergrößerter P-H-Kopplungskonstanten (16-18 Hz) neben einem schlecht ausgebildeten Multiplett. Abb. 5, II, S. 10 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des $C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$.
Die geringe aber eindeutige Verschiebung des Dubletts der β-Protonen im komplexgebundenen Liganden zum höheren Feld deutet auf eine schwache Störung des Ringstromes im Heterocyclus hin (vgl. Tab. 1, S. 6). Durch die Quaternisierung des Phosphoratoms bei der Komplexbildung erhöht sich seine Elektronegativität, was eine stärkere unsymmetrische Verteilung der π-Elektronendichte zur Folge haben könnte. Bei Komplexen mit aliphatischen Phosphinen wird eine Verschiebung der Protonensignale zum niederen Feld beobachtet [35].
Die Wanderung der Resonanzsignale der o-Protonen der Phenylsubstituenten zum höheren und die der m- und p-Wasserstoffatome zum niederen Feld (Zusammenfall der Multiplette) läßt sich mit einfachen Annahmen nicht erklären.

Beim Übergang des Phosphoratoms vom dreifach in den vierfach koordinierten Zustand wird die Kopplungskonstante J(PH) größer. Dies entspricht den Beobachtungen bei anderen Phosphin-Carbonyl-Komplexen. Einige Beispiele finden sich in Tab. 3, S. 12.

Die Vergrößerung der Kopplungskonstanten kann mit der Zunahme des s-Charakters in den H-P- bzw. H-C-P-Bindungsorbitalen gedeutet werden [39], da der Phosphor im freien Phosphin überwiegend p^3-gebunden, vierfach koordinierter Phosphor aber sp^3-hybridisiert ist [40].

Die Bindungen des Phosphors im Phosphorin entsprechen nicht dem reinen p^3-Zustand, wie schon aus dem CPC-Winkel von 103° zu ersehen ist [18][19]. Auch MO-Berechnungen am 2.4.6-Trimethylphosphorin lassen auf einen stärkeren s-Anteil schließen [41]. Die Vergrößerung der PH-Kopplungskonstanten dürfte auf eine Umhybridisierung bei der Komplexbildung zurückzuführen sein. Interessant ist, daß wie bei den Phosphinkomplexen die Kopplungskonstante J(PH) der Molybdänverbindung des Phosphorins kleiner als beim Chrom und Wolfram ist.

Tab. 3

J(PH)-Kopplungskonstanten einiger Phosphinkomplexe

Verbindung	J(PH) (Hz)	J(PCH) (Hz)	J(PCCH) (Hz)	Lit.
PH_3	182-195			36
PH_3BH_3	372			37
PH_4^+	547			36
$H_3PCr(CO)_5$	337,5			38
$H_3PMo(CO)_5$	327			"
$H_3PW(CO)_5$	341			"
Ph_2MeP		5,0		35
$Ph_2MePCr(CO)_5$		6,8		"
$Ph_2MePMo(CO)_5$		6,2		"
$Ph_2MePW(CO)_5$		6,8		"
Ph_2EtP		1,5	16,5	"
$Ph_2EtPCr(CO)_5$		7,5	17,5	"
$Ph_2EtPMo(CO)_5$		7,5	17,5	"
$Ph_2EtPW(CO)_5$		7,5	18,5	"
$C_{23}H_{17}P$			6,0	
$C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$			16,5	
$C_{23}H_{17}PMo(CO)_5$			15,8	
$C_{23}H_{17}PW(CO)_5$			17,5	

Im ^{31}P-NMR-Spektrum der Komplexe findet sich das Signal des Liganden um etwa $\pm$ 20 ppm verschoben. Tab. 4, S. 13 zeigt einen Vergleich mit anderen Phosphinkomplexen.

Im allgemeinen wurde bisher eine Verschiebung des ^{31}P-NMR-Signals bei der Komplexbildung zum niedrigeren Feld gegenüber dem freien Liganden beobachtet. Eine größere Anzahl Aryl- und Alkylphosphine wurde untersucht[35]. Ein positiver Wert für $\Delta\delta^{31}P$ findet sich nur bei Komplexen der Phosphorhalogenide PCl_3, PBr_3 und PJ_3[42)43].

Tab. 4

^{31}P-NMR-Daten und $\Delta\delta^{31}$P-Werte einiger Phosphinkomplexe

Verbindung	δ^{31}P (ppm)	$\Delta\delta^{31}$P (ppm)	Lit.
PH_3	+239		42
$H_3PCr(CO)_5$	+129,6	-109,4	43
$H_3PMo(CO)_5$	+165,5	- 73,5	"
$H_3PW(CO)_5$	+187,8	- 51,2	"
Ph_3P	+ 6,0		35
$Ph_3PCr(CO)_5$	- 55,3	- 61,3	"
$Ph_3PMo(CO)_5$	- 37,5	- 43,5	"
$Ph_3PW(CO)_5$	- 20,6	- 26,6	"
PBr_3	-225		42
$Br_3PCr(CO)_5$	- 95,4	+129,6	43
$Br_3PMo(CO)_5$	- 61,6	+163,4	"
$Br_3PW(CO)_5$	+ 3,3	+228,3	"
$P(OMe)_3$	-141		44
$(OMe)_3PCr(CO)_5$	-179,6	- 38,6	45
$(OMe)_3PMo(CO)_5$	-162	- 21,0	"
$(OMe)_3PW(CO)_5$	-137,2	+ 3,8	"
$C_{23}H_{17}P$	-178,2		13
$C_{23}H_{17}PCr(CO)_5$	-197,8	- 19,6	
$C_{23}H_{17}PMo(CO)_5$	-180,3	- 2,1	
$C_{23}H_{17}PW(CO)_5$	-156,3	+ 21,9	

Bei den Phosphorinkomplexen ist das ^{31}P-NMR-Signal für die Chromverbindung um -19,6 ppm zum niedrigeren Feld gegenüber dem freien Liganden verschoben, beim Molybdän kaum verändert (-2,1 ppm), und beim Wolfram ergibt sich eine positive Koordinationsverschiebung von +21,9 ppm.
Auch hier findet man wie bei den Phosphinkomplexen die gleiche Abhängigkeit vom Metall, indem nämlich -relativ gesehen- das Signal der Wolframverbindung bei höherem Feld als das des Mo-Komplexes und dessen Signal wieder bei höherem Feld als das des Phosphorinchrom-pentacarbonyls liegt.

Die Interpretation chemischer Verschiebungen des Phosphors ist sehr schwierig, da bisher kein einfacher Zusammenhang mit der Elektronegativität benachbarter Atome oder Gruppen gefunden wurde [46-48]. Die Signale können nicht allein durch erhöhte oder erniedrigte elektronische Abschirmung des Phosphoratoms gedeutet werden. Erst die Berücksichtigung mehrerer Parameter, wie Bindungswinkel, Elektronegativität und Doppelbindungscharakter, scheint zu gewissen Aussagen zu führen [49)50].

Die Abschirmkonstante für magnetische Kerne wird im wesentlichen durch drei Beiträge bestimmt [51)52)] (Ramsey-Gleichung):

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P + \sigma_F$$

Der erste Term drückt die diamagnetische Abschirmung des Kerns durch die umgebende Elektronenwolke aus. Er erreicht seinen größten Wert dann, wenn das Atom eine kugelsymmetrische Elektronenwolke, d.h. Edelgaskonfiguration besitzt.

Der zweite Term -immer negativ- ist abhängig von dem durch das äußere Magnetfeld induzierten Zusatzfeld der Elektronenhülle um den Kern. Er wird stark durch Atombindungen beeinflußt, die von dem entsprechenden Kern ausgehen. Er stört die Kugelsymmetrie und vermindert die diamagnetische Abschirmung. Beim Phosphor ist er etwa um den Faktor 10^2 größer als σ_D [44)].

Daneben fällt auch der Beitrag zur chemischen Verschiebung des Phosphors durch benachbarte Atome und Gruppen σ_F nur wenig ins Gewicht.

Verglichen mit Organophosphinkomplexen ist die chemische Verschiebung zum niedrigen Feld bei den Phosphorinverbindungen weit geringer. Die Lage der $A_1^{(1)}$-CO-Schwingung (s. S. 6) deutet darauf hin, daß dieser Ligand ein relativ guter π-Akzeptor ist. Während ein guter σ-Donor eine große Koordinationsverschiebung bewirken sollte, wird die diamagnetische Abschirmung des Phosphors durch ein gutes π-Akzeptorvermögen

wieder erhöht. Betrachtet man also den diamagnetischen Term, so liegen wahrscheinlich beide Effekte in gleicher Größenordnung.

Eine Abschätzung des ausschlaggebenden paramagnetischen Terms ist nicht möglich, da das Phosphoratom in das π-Elektronensystem des aromatischen Ringes einbezogen ist, wodurch sich außer den bereits besprochenen Einflüssen noch zusätzliche elektronische Effekte ergeben (σ_R durch (aromatische) Ringströme).

Ähnlich wie bei den Phosphorhalogenidkomplexen angenommen [43], spielt höchst wahrscheinlich bei den Phosphorinverbindungen die P=C-Doppelbindung und eine Umhybridisierung am P bei der Komplexbildung außerdem eine große Rolle.
Die $\Delta\delta^{31}$P-Werte der 2.4.6-Triphenylphosphorinkomplexe gleichen am stärksten denen der Phosphitmetallverbindungen.

Die Verschiebung des ^{31}P-NMR-Signals zum höheren Feld vom Chrom über Molybdän zum Wolfram dürfte auf unterschiedliche Anisotropieeffekte der Metalle zurückzuführen sein. Ähnliches ist auch aus der ^{1}H-NMR-Spektroskopie bekannt. Bei den Halogenwasserstoffen bewirkt das schwerere Jod eine Verschiebung zum höheren Feld gegenüber den leichteren Halogenen [35].

In der Literatur gibt es bisher nur sehr wenige Veröffentlichungen über Massenspektren von σ-Metallcarbonylkomplexen [53-56], so daß nicht genügend Vergleichsmaterial zur schlüssigen Interpretation der Spektren der 2.4.6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyle vorliegt (Abb. 6-9, S. 18 und S. 19).
In allen drei Fällen, sowie beim freien Liganden ist der stärkste Peak $PC_{23}H_{17}^{+}$. Die Diagramme der Komplexe wurden mit $PC_{23}H_{17}M^{+}$ = 100proz. rel. Intensität normiert.
Gemeinsam ist diesen Verbindungen der schrittweise Verlust von CO-Gruppen; allerdings wird nur beim Chrom $PC_{23}H_{17}M(CO)_4^{+}$ beobachtet. Im Spektrum des 2.4.6-Triphenylphosphorin-molybdänpentacarbonyls tritt das Hexacarbonyl auf; außerdem finden sich sämtliche Carbonylfragmente bis zum Metall.

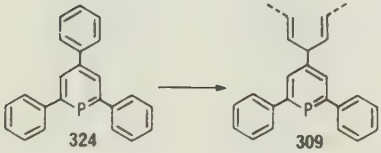
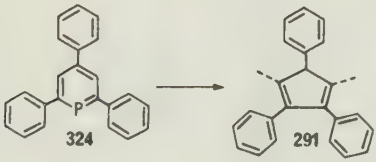
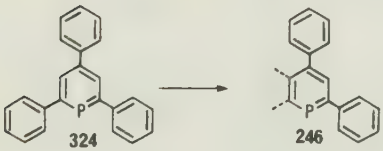
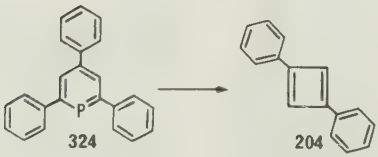
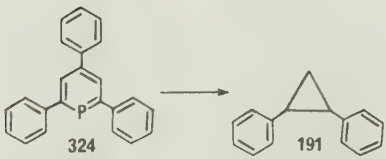
Die Mo- und die W-Verbindung unterscheiden sich vom Chromkomplex charakteristisch dadurch, daß nach Verlust aller CO-Gruppen schrittweise der Ligand abgebaut wird (- C_2H_2, - C_2H_4) während das Metall noch am Phosphor gebunden ist. Die teilweise komplizierten Muster entstehen durch Bruchstücke mit einer unterschiedlichen Anzahl Wasserstoffatome.
Die verstärkte Affinität der schwereren Metalle Mo bzw. W zum Phosphor wird, wenn auch in weit geringerem Maße, ebenfalls in den Massenspektren des $[(CH_3)_2N]_3PM(CO)_5$ (M = Cr, Mo) gefunden [53].

Im Spektrum des freien und des komplexgebundenen Phosphorins treten -nach Verlust des Metalls- die gleichen Bruchstücke auf. Auf Grund metastabiler Peaks m* im Massenspektrum des freien 2.4.6-Triphenylphosphorins konnten einige Zerfallsmöglichkeiten des Ions $PC_{23}H_{17}^+$ nachgewiesen werden (Tab. 5, S. 17). Die Berechnung der Ausgangs- und Endfragmente erfolgte nach der Formel $m^* = T^2/M$ (T = Tochterpeak, M = Mutterpeak). Mehrere Metastabile ließen sich nicht zuordnen.
Außerdem entspricht der Peak bei m*/e = 350 (ber. 349,9) im Spektrum der Chromverbindung dem Übergang:

$$PC_{23}H_{17}Cr(CO)^+ \longrightarrow PC_{23}H_{17}Cr^+ + CO$$

Tab. 5

Fragmentierung des 2.4.6-Triphenylphosphorins

Metastabile Peaks m*/e				
gef.	ber.			
294,5	294,6		+	CH_3 15
262	261,4		+	PH_2 33
187	186,7		+	C_6H_6 78
128,5	128,4		+	C_6H_5-PC 120
112,8	112,5		+	$C_6H_5-PC_2H$ 133
167,5				
159,3				
143,6				

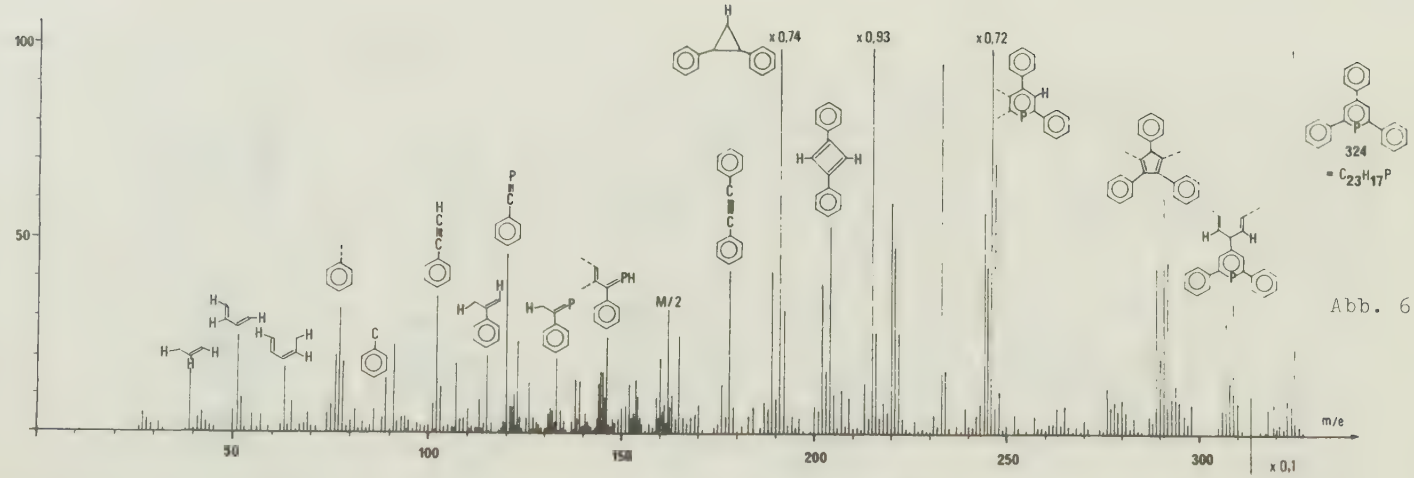
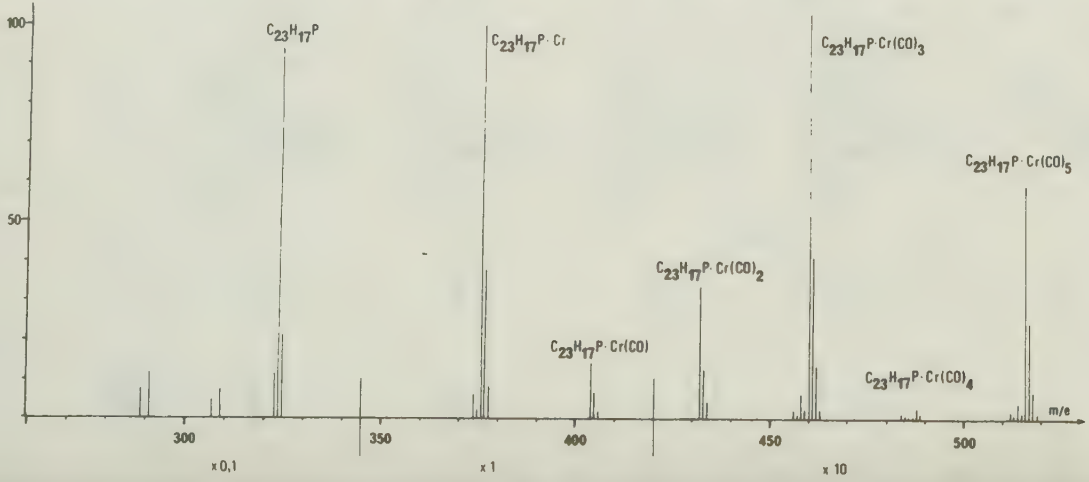


Abb. 6



Massenspektren der Verbindungen

$C_{23}H_{17}P$ (70eV, 100°C) und

$C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_5$ (70eV, 58°C)

Abb. 7

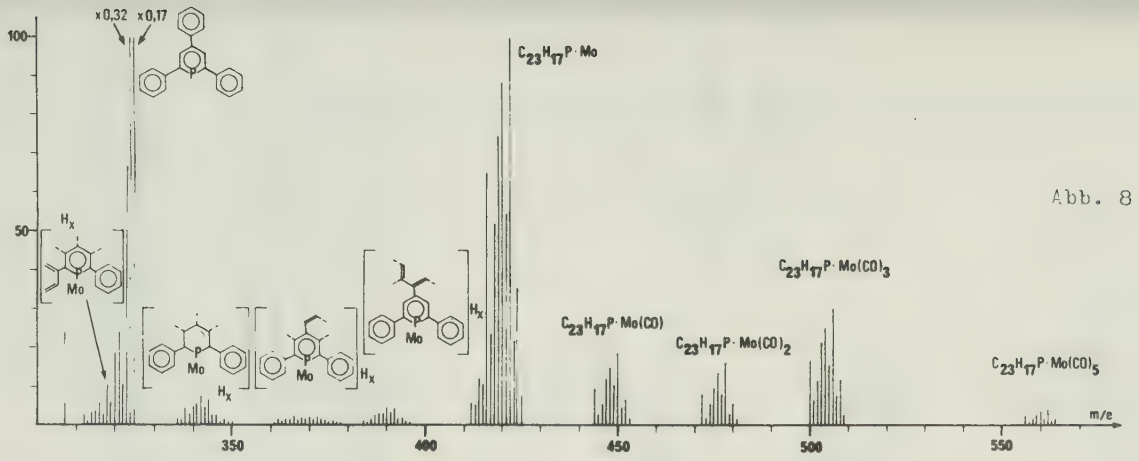


Abb. 8

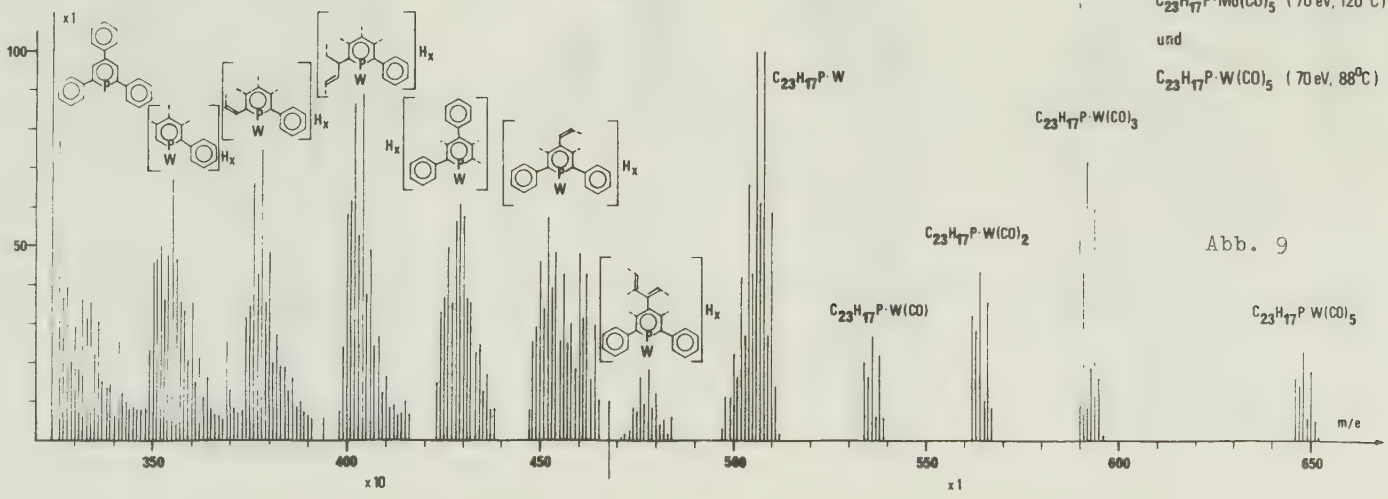


Abb. 9

Massenspektren der Verbindungen

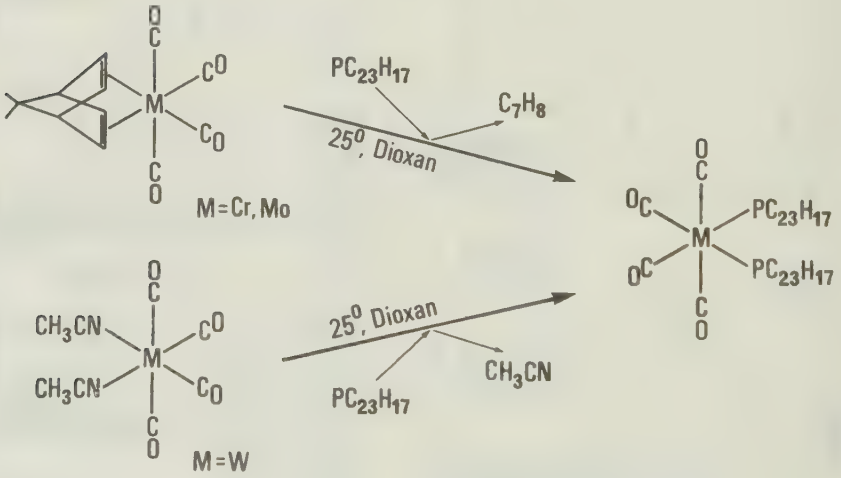
$C_{23}H_{17}P \cdot Mo(CO)_5$ (70 eV, 120°C)

und

$C_{23}H_{17}P \cdot W(CO)_5$ (70 eV, 88°C)

2) cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle (M = Cr, Mo, W)

Bei der Umsetzung von Bicyclo(2.2.1)heptadien-metall(0)-tetracarbonyl (M = Cr, Mo) mit 2.4.6-Triphenylphosphorin in Tetrahydrofuran nach (1) oder von Bis(acetonitril)-wolfram(0)-tetracarbonyl mit diesem Liganden in Dioxan gemäß (2) erhält man die cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle in etwa 60proz. Ausbeute.



Die roten bis braunen Verbindungen sind im festen Zustand an der Luft stabil, in Lösung gegen Sauerstoff jedoch empfindlich. Sie sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur sehr schwer löslich (Pentan, Cyclohexan u.a.), gut dagegen in aromatischen, außerdem in cyclischen Äthern (z.B. THF) und Halogenkohlenwasserstoffen (CH_2Cl_2, $CHCl_3$).

In Tab. 6, S. 21 u. 22 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindungen aufgeführt.

Tab. 6a

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$(C_{23}H_{17}P)_2M(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Fp (°C)	Farbe	νCO (cm^{-1})	δ^1H[d] (τ)
$C_{23}H_{17}P$	169-71	gelblich		1,72 D 1,82 D 2,27 M 2,60 M
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$	188-90 Z.	hellrot	2030[a] 1942 1922 2030[b] 1931 1903	1,99-2,80 M
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	196-98 Z.	hell-rotbraun	2040[a] 1947 1922 2039[c] 1947 1934 1909	1,99-2,75 M
$(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$	214-16 Z.	dunkel-braun	2040[a] 1942 1919 2040[c] 1940 1931 1903	2,05-2,80 M

D = Dublett
M = Multiplett

a) Lösung in Cyclohexan
b) KBr-Preßling
c) Emulsion in Nujol
d) Lösung in THF, TMS intern

Tab. 6b

Spektroskopische Daten der Verbindungen
$(C_{23}H_{17}P)_2M(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	$\delta^{31}P$ (ppm)[e]	UV[f] $\nu(cm^{-1})$	ε
$C_{23}H_{17}P$	-178,2	32.200 34.400	18.500 31.250
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$	-216,6	22.300 24.200 32.300 34.500	12.200 11.600 31.900 42.900
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	-190,5[g]	22.600 25.000 32.600 34.550	21.000 19.700 35.800 43.050
$(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$	-170,2	22.000 24.950 34.000	19.800 22.400 39.400

e) Lösung in THF, 85proz. H_3PO_4 extern

f) Lösung in Benzol

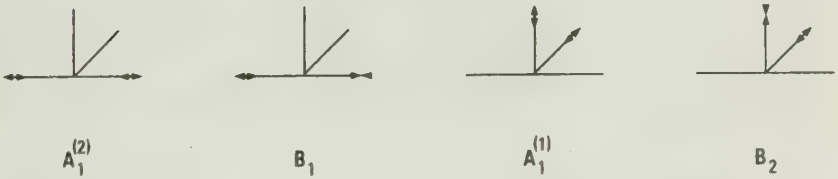
g) Lösung in CH_2Cl_2, 85proz. H_3PO_4 extern

Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen im CO-Bereich drei starke Banden in Cyclohexanlösung, in Nujolemulsion dagegen vier starke Absorptionen (Abb. 10). Damit steht die cis-Konfiguration fest, denn für einen trans-Komplex mit D_{4h}-Punktsymmetrie sollte nur eine einzige CO-Schwingung IR-aktiv sein.

Abb. 10

IR-Spektrum des $(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$

Für einen Komplex, in dem die beiden Liganden cis-ständig sind, werden theoretisch vier IR-aktive Schwingungen erwartet [23].



$A_1^{(2)}$ sollte dabei von geringerer Intensität sein. Die Absorptionen, die $A_1^{(1)}$ und B_2 zuzuordnen sind, dürften fast gleich stark sein. Zwischen $A_1^{(2)}$ und B_1 müßte eine Differenz von 100-120 cm^{-1} auftreten. Eine Ableitung der relativen Lage der Banden für die $A_1^{(1)}$- und die antisymmetrische B_2-Schwingung der zueinander cis-ständigen CO-Gruppen ist mit elementaren Mitteln nicht zweifelsfrei möglich.

Aus diesem Grunde ist eine Zuordnung der beobachteten Banden nicht leicht, obwohl anzunehmen ist, daß auch das Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall-tetracarbonyl wie ein Molekül mit C_{2v}-Punktsymmetrie behandelt werden kann.

In Anlehnung an Literaturangaben [23)26)60)] wird folgende Zuordnung getroffen:

Verbindung	νCO (cm^{-1})			
	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	B_2
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$	2030	1942	1931	1903
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	2039	1947	1934	1909
$(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$	2040	1940	1931	1903

Die beobachteten CO-Schwingungen liegen bei relativ hohen Frequenzen, wie ein Vergleich mit Amin-, Pyridin-, Phosphin- und Phosphol-substituierten Metalltetracarbonylen zeigt (Tab.7, S.25).

Während Amine und Pyridine keine d-Orbitale für eine Rückbindung besitzen (letztere jedoch π^*-Orbitale des heteroaromatischen Ringes), können Phosphorverbindungen diese zur Überlappung mit besetzten Metall-d-Orbitalen heranziehen. Bei den Phosphorinen kann außerdem die vom Phosphor aufgenommene Ladung direkt an den Ring weitergegeben werden. Dadurch werden die antibindenden π^*-Orbitale der Carbonylliganden entlastet, die Bindungskraft und damit die Schwingungsfrequenz wird größer als bei den Aminkomplexen.

Wenn es auch erstaunlich ist, daß zwei der enorm raumerfüllenden Triphenylphosphorinliganden in cis-Stellung zueinander stehen (in trans-Komplexen ist nur eine CO-Schwingung IR-aktiv), so läßt sich doch ein Kalottenmodell des cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyls ohne große Schwierigkeiten aufbauen. Eine freie Beweglichkeit der Liganden besteht in diesem Modell nicht mehr. Die Darstellung einer σ-Tris-phosphorinverbindung ist noch nicht gelungen.

Tab. 7

CO-Frequenzen einiger cis-substituierter Metalltetracarbonyle

Verbindung	νCO (cm^{-1})				LM	Lit.
$(H_3N)_2Mo(CO)_4$	2010	1915	1837	1780	N	57
$Cr(en)(CO)_4$	2004	1855	1873	1810	CH_3NO_2	21
$Mo(en)(CO)_4$	2015	1864	1890	1818	"	"
$W(en)(CO)_4$	2006	1852	1867	1809	"	"
$Cr(py)_2(CO)_4$	2009	1884	1875	1840	DME[a]	58
$Mo(py)_2(CO)_4$	2014	1895	1882	1843	"	"
$W(py)_2(CO)_4$	2004	1878	1859	1837	"	"
$(H_3P)_2Mo(CO)_4$	2036	1946	1932	1923	C_6H_{12}	57
$(Cl_3P)_2Mo(CO)_4$	2072	2004	1994	1986		59
$((C_6H_5)_3P)_2Cr(CO)_4$	2012	1949		1897	CCl_4	28
$((C_6H_5O)_3P)_2Cr(CO)_4$	2038	1976	1930		"	"
$((C_6H_5O)_3P)_2Mo(CO)_4$	2055	1990	1941		"	"
$(C_{22}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	2035	1936	1925	1884	$CHCl_3$	11
$(C_{22}H_{17}P)_2W(CO)_4$	2029		1920	1880	"	"
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$	2030	1942	1922		C_6H_{12}	
	2030		1931	1903	KBr	
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	2040	1947	1922		C_6H_{12}	
	2039	1947	1934	1909	N	
$(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$	2040	1942	1919		C_6H_{12}	
	2040	1940	1931	1903	N	

a) DME = Dimethoxyäthan

Abb. 11 zeigt das für diese Verbindungen typische ^{1}H-NMR-Spektrum des $(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$.

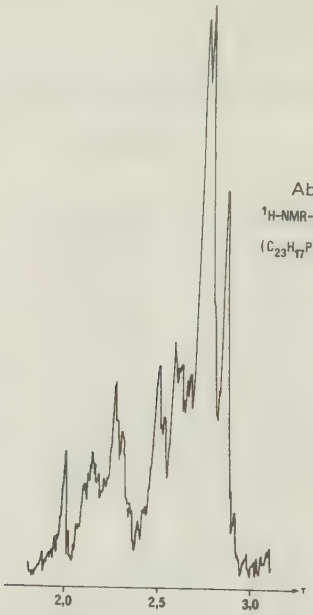


Abb.11
^{1}H-NMR-Spektrum des
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$

Die H-H- und P-H-Kopplungen im Tetracarbonylkomplex machen eine Interpretation dieser Spektren unmöglich. Die Signale der einzelnen Protonen sind in den breiten Multipletts nicht zu bestimmen.
Auch das Dublett der β-Protonen des freien Liganden bei τ= 1,72/1,82 ppm läßt sich im Komplex nicht identifizieren. Eine Verschiebung von mindestens 0,27 bis 0,33 ppm zum höheren Feld deutet auf eine stärkere Veränderung der elektronischen Umgebung dieser Kerne hin. Genauere Aussagen sollten sich aus P-entkoppelten ^{1}H-NMR-Spektren ergeben.

Die ^{31}P-NMR-Signale der drei Verbindungen $(PC_{23}H_{17})_2M(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W) zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von den Metallen, wie sie auch schon für die σ-Pentacarbonylkomplexe beobachtet wurde (vgl. S. 13).

Tab. 8

^{31}P-chemische Verschiebungen einiger Bisphosphinkomplexe

Verbindung	$\delta^{31}P$ (ppm)	$\Delta\delta^{31}P$ (ppm)	Lit.	$LM(CO)_5$ $\Delta\delta^{31}P$ (ppm)	Lit.
H_3P	+239		42		
$(H_3P)_2Cr(CO)_4$	+121,5	-117,5	43	-109,4	43
$(H_3P)_2Mo(CO)_4$	+159	- 80,0	43	- 73,5	43
$(H_3P)_2W(CO)_4$	+180	- 59,0	43	- 51,2	43
$(OMe)_3P$	-141		44		
$((OMe)_3P)_2Mo(CO)_4$	-164	- 23	45	- 21	45
$((OMe)_3P)_2W(CO)_4$	-144,1	- 3,1	45	+ 3,8	45
$C_{23}H_{17}P$	-178,2				
$(C_{23}H_{17}P)_2Cr(CO)_4$	-216,6	- 38,4		- 19,6	
$(C_{23}H_{17}P)_2Mo(CO)_4$	-190,5	- 12,3		- 2,1	
$(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$	-170,2	+ 8,0		+ 21,9	

Erstaunlicherweise ist $\Delta\delta^{31}P$, relativ gesehen, stärker negativ als bei den Monophosphorinpentacarbonylkomplexen. Diese Beobachtung stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten für andere Phosphin-metall-verbindungen (s. Tab. 8) überein.

Wäre der diamagnetische Term der Ramsay-Gleichung

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P + \sigma_F$$

das bestimmende Glied, so sollte die Verschiebung zu niedrigerem Feld bei den Bis(phosphin)-Komplexen geringer sein, denn jetzt entfallen zwei Phosphoratome auf ein Metall, so daß für jedes einzelne der elektronische Abschirmungsverlust geringer sein sollte.

Andererseits besitzt das Molekül eine CO-Gruppe weniger. Wenn das ^{31}P-NMR-Signal stärker zu niedrigerem Feld verschoben ist als bei den $C_{23}H_{17}PM(CO)_5$-Komplexen, könnte man daraus schließen, daß CO ein besserer σ-Donor als der Phosphorinligand ist.

Wie aber bereits erwähnt, ist σ_D jedoch sicherlich von untergeordneter Bedeutung. Konkrete Aussagen sind derzeit nicht möglich. Außerdem könnten bei diesen cis-Verbindungen sterische Effekte der geräumigen Phosphorinliganden eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen.

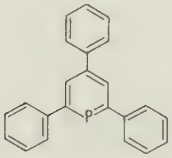
Ähnlich dem Phosphorin sind in ihren ^{31}P-NMR-Eigenschaften die Phosphite und ihre Komplexe (vgl. Tab. 8). Schon bei den Triphenylphosphorinpentacarbonylverbindungen wurde auf diese Parallelität hingewiesen. Bei beiden muß angenommen werden, daß eine relativ starke M→P-Rückbindung besteht. So dürfte $\Delta\delta^{31}$P neben einem geringen diamagnetischen Anteil vor allem durch eine starke Beeinflussung des paramagnetischen Terms zu erklären sein, die Verringerung der Koordinationsverschiebung in der Reihe Cr > Mo > W durch den größeren Anisotropieeffekt der benachbarten schwereren Metalle.

Von den cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonylen ließen sich keine Massenspektren anfertigen. Die Substanzen zersetzten sich bereits in der Ionenquelle vollständig. Es wurden daher nur Bruchstücke der Liganden gefunden.

3) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-tricarbonyle (M = Cr, Mo)

Bei der thermischen Umsetzung von 2.4.6-Triphenylphosphorin mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dibutyläther erhält man in ca. 30proz. Ausbeute 2.4.6-Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl (1)[62].

Die analoge Mo-Verbindung läßt sich auf diesem Wege nicht darstellen, da sich $Mo(CO)_6$ bei Temperaturen über 140°C zersetzt. Erst die Reaktion von Mesitylen-molybdän(0)-tricarbonyl mit 2.4.6-Triphenylphosphorin bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran führte zum Erfolg; mit etwa 45proz. Ausbeute (2).

(1)  + $Cr(CO)_6$ $\xrightarrow[142^{\circ}C]{Bu_2O}$ $PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$ + 3 CO

(2) + $PC_{23}H_{17}$ $\xrightarrow[25^{\circ}C]{THF}$ $PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$ + C_9H_{12}

Die entsprechende Wolframverbindung war trotz intensiver Versuche nicht darstellbar; weder durch Umsetzung von $C_{23}H_{17}P$ mit Tris(acetonitril)- oder Mesitylen-wolfram(0)-tricarbonyl (es entsteht $(C_{23}H_{17}P)_2W(CO)_4$), durch thermische Umsetzung mit $W(CO)_6$ in Dibutyläther (Zersetzung des Hexacarbonyls) noch durch Erhitzen von $C_{23}H_{17}PW(CO)_5$ in diesem Lösungsmittel.

Die dunkelroten 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-tricarbonyle (M = Cr, Mo) sind an der Luft stabil, zersetzen sich jedoch in Lösung bei Zutritt von Sauerstoff. Sie sind in cyclischen Äthern gut löslich, ebenfalls in aromatischen Kohlenwasserstoffen, schlechter dagegen in aliphatischen.

Tab. 9, S. 30 informiert über physikalische und spektroskopische Eigenschaften dieser Komplexe.

Tab. 9

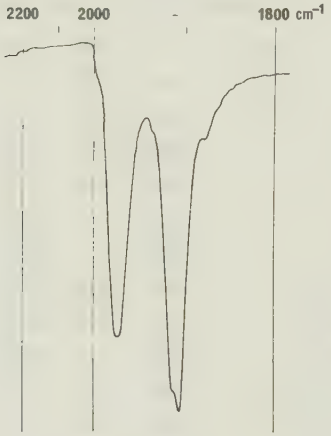
Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$PC_{23}H_{17}\cdot M(CO)_3$ (M = Cr, Mo)

Verbindung	Fp (°C)	Farbe	νCO[a] (cm^{-1})	δ^1H (τ)	J(PH) (Hz)	$\delta^{31}P$[b] (ppm)	UV[c] ν(cm^{-1})	UV[c] ε
$PC_{23}H_{17}$	169-71	gelblich		1,72[b] D 1,82 D 2,27M 2,60M 1,88[d] D 1,98 D 2,43M 2,72M	6	-178,2	32.200 34.400	18.500 31.250
$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$	156-58 Z.	rotbraun	1976s 1915sh 1907vs	3,98[d] D 4,02 D 2,45M 2,87M	4,5	- 4,3	23.000 27.700 34.950	3.000 14.300 21.150
$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$	152-53 Z.	dunkelrot	1996s 1942sh 1933vs 1990[e] 1916 1901	3,48[b] D 3,55 D 2,12M 2,52M	4	- 3,4	23.550 28.100 35.000	2.100 18.000 19.200

D = Dublett
M = Multiplett
a) Lösung in Cyclohexan
b) Lösung in THF
c) Lösung in Benzol
d) Lösung in Dioxan
e) KBr-Preßling

Die IR-Spektren dieser Komplexe zeigen im CO-Bereich zwei Banden, von denen die langwellige intensiver ist und eine Schulter besitzt (Abb. 12).

Abb.12
IR-Spektrum von $PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$
(in C_6H_{12}; Gerät: Perkin-Elmer 225)



In einem Molekül mit C_{3v}-Symmetrie (betrachtet wird hier nur die 'lokale' Symmetrie der $M(CO)_3$-Gruppe) sind zwei Schwingungen IR-aktiv[63].

A_1 E

Die vollsymmetrische A_1-Schwingung ist kurzwelliger und strukturunabhängig, während die Entartung der E-Schwingung bei Vorliegen eines unsymmetrischen Liganden oftmals aufgehoben ist (E→A'+A'') (Tab. 10).

Tab. 10

CO-Frequenzen einiger $LM(CO)_3$-Komplexe

Verbindung	νCO (cm^{-1})			LM	Lit.
Benzol-$Cr(CO)_3$	1987	1917		C_6H_{12}	64
Biphenyl-$Cr(CO)_3$	1983	1916		"	"
Naphthalin-$Cr(CO)_3$	1977	1918	1905	"	"
Anthracen-$Cr(CO)_3$	1978	1917	1895	"	"
Anilin-$Cr(CO)_3$	1975		1905	"	"
Et_6-benzol-$Cr(CO)_3$	1959		1886	"	"
Thiophen-$Cr(CO)_3$	1977	1907	1889	"	"
Methylpyridin-$Cr(CO)_3$	1963	1885	1859	CS_2	"
Mesitylen-$Cr(CO)_3$	1975		1905	C_6H_{12}	"
Mesitylen-$Mo(CO)_3$	1991	1919		"	"
Mesitylen-$W(CO)_3$	1990	1916		"	"
$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$	1976	1915	1907	"	
$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$	1996	1942	1933	"	
	1990	1916	1901	KBr	

Allgemein wird beobachtet, daß bei analogen Komplexen die Wellenzahl gleichartiger Schwingungsbanden vom Cr- über den Mo- zum W-Komplex zunimmt. Dieser Gang mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms hat Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Frequenzen[65] und den M-C-Bindungsabständen bei den Metallhexacarbonylen[66]. So ist es nicht weiter erstaunlich, daß im Phosphorin-molybdän-komplex die A_1-Schwingung kurzwelliger (20 cm^{-1}) als beim Cr liegt.

Unter Berücksichtigung dieser strukturunempfindlichen Schwingung folgt, daß das 2.4.6-Triphenylphosphorin in seinem Donor-Akzeptor-Verhalten mit dem Naphthalin oder dem Mesitylen (bei der Chromverbindung) vergleichbar ist.

Die Entartung der E-Schwingung deutet auf einen unsymmetrischen Liganden hin. Dem Molekül kommt im besten Fall die Symmetrie der Punktgruppe C_s zu. Die IR-Spektren dieser Verbindungen ermöglichen jedoch keine Aussage darüber, ob das Metallatom an den zentralen Phosphorinring oder einen peripheren Phenylsubstituenten gebunden ist.

Den Beweis für das Vorliegen eines π-gebundenen Heterocyclus im Komplex liefert das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 13).

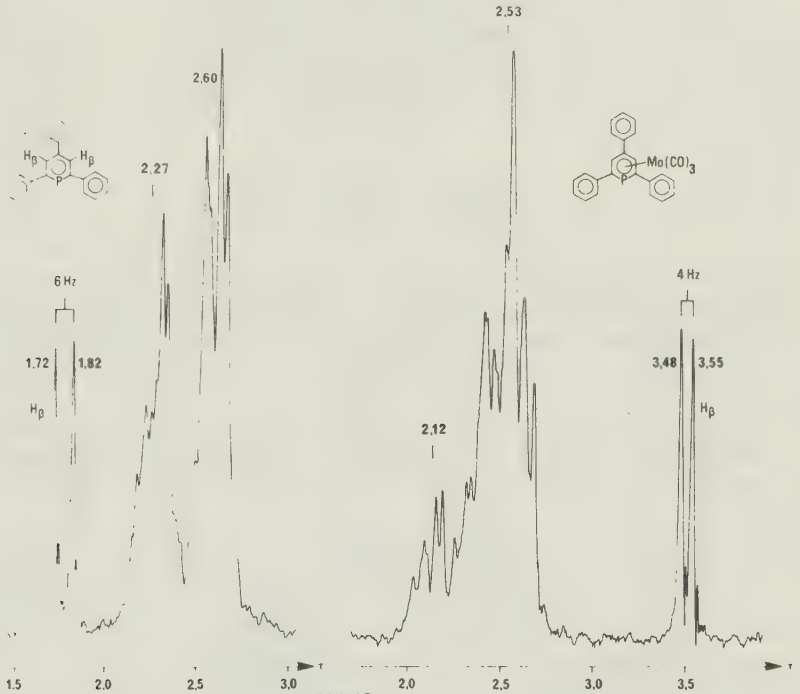
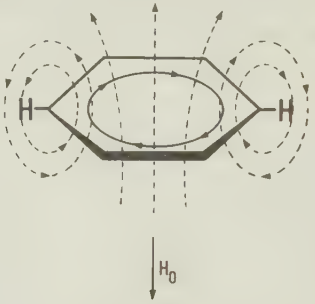


Abb.13

^{1}H-NMR-Spektren des freien Phosphorins sowie des Mo-Komplexes

Das charakteristische Dublett der β-Protonen des Phosphorinringes ist beim Chrom um +2,07 ppm und beim Mo um +1,74 ppm zum höheren Feld verschoben. Die Kopplungskonstante J(PH) sinkt von 6 Hz im freien Liganden auf 4,5 bzw. 4 Hz im Komplex ab.

Aromatische Protonen zeigen ihre Resonanz bei sehr niedrigen τ-Werten (z.B. Benzol τ = 2,73). Dies liegt an der Induktion eines diamagnetischen Kreisstromes im aromatischen Ring. Dadurch wird für die an den Ring gebundenen Protonen die Feldstärke erhöht, denn das magnetische Moment hat die gleiche Richtung wie das äußere Magnetfeld. Die Resonanz der Protonen findet zu 'früh' statt.



Ist der aromatische Ring π-komplex an ein Metall gebunden, so wird der Ringstrom gestört, und das Zusatzfeld kann sich nur in geringerem Maße ausbilden. Das Resonanzsignal der Protonen ist daher zum höheren Feld verschoben.

Ähnliche Hochfeldverschiebungen der Wasserstoffatome am Ring beobachtet man auch bei allen anderen π-Aromatenkomplexen (Tab. 11).

Tab. 11

δ^1H-Werte der Ringprotonen in einigen Aromatenkomplexen

Verbindung	$\Delta\delta^1$H (ppm)	Lit.
Naphthalin-$Cr(CO)_3$	1,59-1,86	67
Anthracen-$Cr(CO)_3$	2,12-2,36	67
Benzol-$Cr(CO)_3$	1,91	68
CH_3O-$C_6H_5Cr(CO)_3$	1,60-1,84	68
1.3.5-$(CH_3O)_3C_6H_3Cr(CO)_3$	0,91	68
$(CH_3CO_2)_2C_6H_4Cr(CO)_3$	1,85	69
$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$	2,07	
$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$	1,74	

Die Änderung in der chemischen Verschiebung der Protonen der Phenylsubstituenten mit maximal ± 0,15 ppm ist insignifikant und läßt keine Interpretation zu.

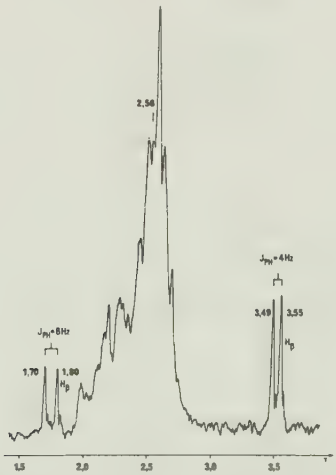
Die Verringerung der J(PH)-Kopplungskonstanten des Dubletts von 6 Hz auf 4,5 Hz in der Chromverbindung (bzw. 4 Hz beim Mo) deutet auf eine Verringerung des s-Anteils in den P-C-Bindungen hin (vgl. S. 11).

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte auch nachgewiesen werden, daß beim Erhitzen von Triphenylphosphorin-metall-pentacarbonyl (M = Cr, Mo) in Dibutyläther unter Verlust zweier CO-Gruppen der Heteroaromaten-π-Komplex entsteht. Den Beweis liefert die charakteristische Verschiebung der β-Protonen zum höheren Feld (Abb. 14).

Abb.14

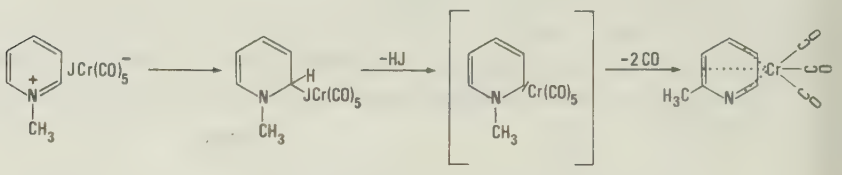
^{1}H-NMR-Spektrum der Umsetzung

$$C_{23}H_{17}P\cdot Mo(CO)_5 \xrightarrow[Bu_2O]{\Delta} PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3 + 2\,CO$$



In der Reaktionslösung liegt neben dem π-Komplex noch freies Phosphorin aber keine Pentacarbonylverbindung vor. Demnach läuft die Reaktion wahrscheinlich nicht intramolekular ab, eine primäre Abspaltung des Liganden dürfte Voraussetzung sein. Bei den hier durchgeführten Reaktionen wurden die Verbindungen nicht isoliert, sondern nur IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Mit einer ähnlichen Umsetzung wurde auch von E.O. F i s c h e r und K. Ö f e l e das α-Picolin-chrom-tricarbonyl dargestellt[6].



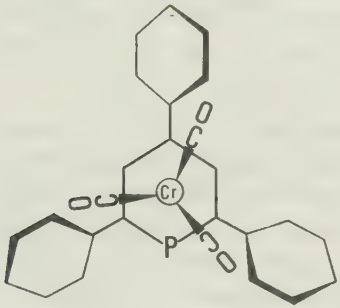
Beide Phosphorinkomplexe zeigen ein einziges ^{31}P-NMR-Signal bei -4,3 bzw. -3,4 ppm (gegen 85proz. H_3PO_4). Die Abschirmung des Phosphoratoms nimmt mit +173,9 bzw. +174,8 ppm beträchtlich zu. Hierin unterscheiden sich die π-Phosphorinkomplexe wesentlich von den σ-Phosphorin-penta- und tetracarbonylverbindungen (± 20 ppm bzw. -30 bis +8 ppm).

Das Phosphoratom besitzt im Phosphorin-π-Komplex eindeutig einen anderen Bindungszustand als im freien Liganden oder den σ-Carbonylverbindungen. Die um ca. +175 ppm erhöhte Abschirmung läßt sich sicher nicht nur mit einer Erhöhung der Symmetrie am Phosphor und einer Abnahme des s-Charakters in den P-C-Bindungen erklären. Diese starke positive Koordinationsverschiebung ist nicht nur ein Effekt des freien Elektronenpaares am P, obwohl die Abnahme der P-H-Kopplungskonstanten schon auf eine Verringerung des s-Anteils in den Bindungen hindeutet. Auf jeden Fall müssen auch Metall-Phosphorin-Rückbindungseffekte berücksichtigt werden.

Obwohl ähnlich große $\Delta\delta^{31}$P-Werte auch bei Metallcarbonylkomplexen der Phosphorhalogenide beobachtet wurden[43] ($M(CO)_5PBr_3$, M = Cr, Mo, W; $\Delta\delta^{31}$P = 130-230 ppm), ist es nicht zulässig, diese mit den Phosphorin-π-Komplexen zu vergleichen. Es liegen unterschiedliche Bindungszustände des Phosphors im Liganden und eine völlig andere Ligand-Metall-Bindungsbeziehung vor.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse von H. V a h r e n k a m p und H. N ö t h[70] konnte die auf Grund von IR- und vor allem NMR-Daten aufgestellte Strukturvorhersage für das 2.4.6-Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl in vollem Umfang bestätigt werden (Abb. 15).

Abb. 15
Struktur des $PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$



Die Chromtricarbonylgruppe ist an den heterocyclischen Ring gebunden, der innerhalb der Fehlergrenzen planar ist. Die Bindungslängen im Liganden wurden bei der Komplexbildung etwas aufgeweitet. Wesentlich ist vor allem die Verengung des CPC-Winkels von 103° auf 99° im Komplex. Das bedeutet einen erhöhten s-Charakter des freien Elektronenpaares am Phosphoratom. Dadurch wird in gewissen Grenzen auch die große Verschiebung des ^{31}P-NMR-Signals und die Verkleinerung von J(PH) verständlich. Die Abschirmung des Phosphors nimmt mit steigendem p-Charakter seiner Bindungen zu, mit geringerem s-Anteil wird die P-H-Kopplungskonstante kleiner[71].

Aus den Daten der Strukturanalyse geht eindeutig hervor, daß das 2.4.6-Triphenylphosphorin ein aromatischer Komplexligand ist. Das π-Elektronensextett des Phosphorins wirkt als dreizähniger Ligand, so daß das Chrom pseudooktaedrisch koordiniert ist. Der Cr-P-Abstand ist für eine direkte Bindung zu lang. Außerdem stehen die CO-Gruppen trans zu den CC-Bindungsmitten, während sie in anderen Heterocyclenkomplexen stets trans zum Heteroatom stehen[72-75]. Somit muß das 2.4.6-Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl als erster echter Heteroaromatenkomplex angesehen werden.

Die dargestellten π-2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-tricarbonyle (M = Cr, Mo) wurden auch massenspektrometrisch untersucht (Abb. 16 u. 17, S. 39). In den 70eV-Spektren dieser Verbindungen ist das intensivste Ion $PC_{23}H_{17}M^+$. In beiden Fällen wird das Molekülion $PC_{23}H_{17}M(CO)_3^+$ gefunden. Charakteristisch ist der stufenweise Verlust der CO-Gruppen. Bei der Chromverbindung tritt das Fragment $PC_{23}H_{17}Cr(CO)_2^+$ nur in zu vernachlässigender Intensität auf, ähnlich wie beim analogen Benzol-chrom-tricarbonyl[76] und anderen Aromatenkomplexen beobachtet[77-79]. Im Spektrum des $PC_{23}H_{17}Mo(CO)_3$ wird es mit normaler Häufigkeit gefunden.

Wie bei den σ-Pentacarbonylkomplexen unterscheidet sich die Mo-Verbindung in ihrem Fragmentierungsverhalten charakteristisch vom Chrom dadurch, daß nach Verlust aller CO-Gruppen das Metall nicht vom Liganden abgespalten, sondern dieser teilfragmentiert wird. Es treten Bruchstückionen auf, die unter Austritt von Äthylen oder Azetylen entstehen. Das Metall haftet noch am aufgespaltenen Liganden. Der Gehalt an Protonen ist wegen der komplizierten Muster nicht eindeutig zu bestimmen.

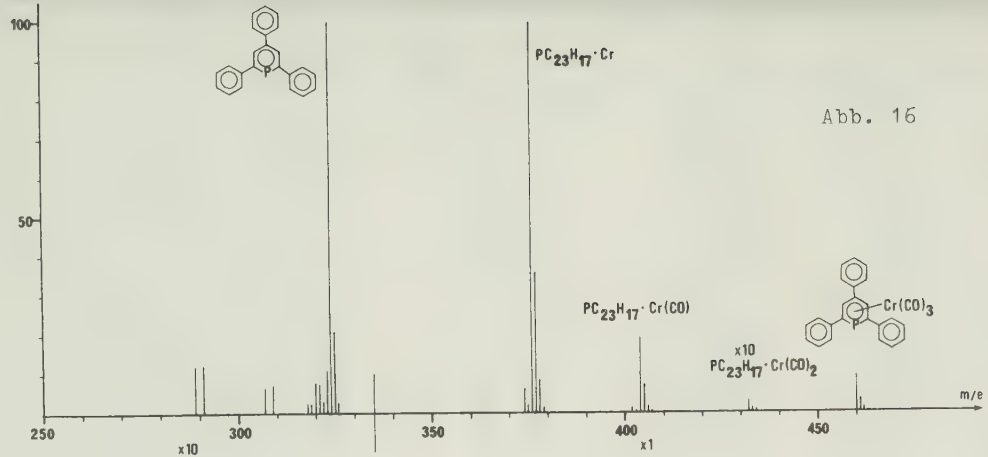


Abb. 16

Massenspektren der Komplexe

$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$ (70 eV, 120°C)

und

$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$ (70 eV, 100°C)

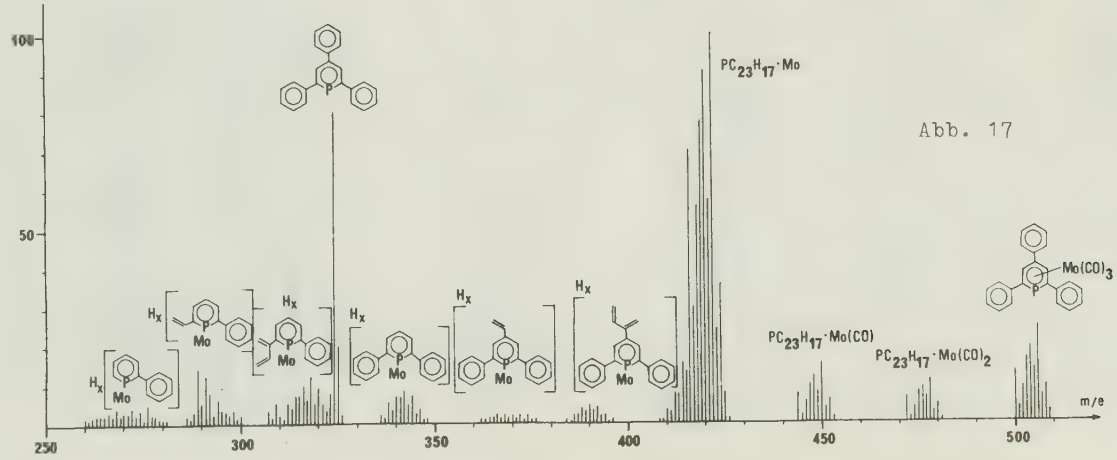


Abb. 17

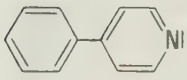
II. Komplexe des 4-Phenylpyridins

4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)

Vom Pyridin ist bisher nur ein Komplex bekannt, in dem der aromatische Heterocyclus an ein Metall π-gebunden ist[6]. Auf Grund der guten Donoreigenschaften des Stickstoffatoms konnte jedoch eine größere Anzahl von σ-Komplexen dargestellt werden[20)21)].

Es schien nun interessant, das komplexchemische Verhalten phenylsubstituierter Pyridine zu untersuchen. Als einfachster Ligand wurde das 4-Phenylpyridin verwendet. Es konnte jedoch weder unter den Reaktionsbedingungen der Phosphorin-π-Komplex-Synthese (vgl. S. 29) noch durch Umsetzung mit Tris(acetonitril)-chrom(0)-tricarbonyl ein π-Komplex mit einem der Ringsysteme erhalten werden.

Hauptsächlich wurden monosubstituierte Metallpentacarbonyl-verbindungen isoliert, die auch auf photochemischem Wege nach S t r o h m e i e r[22)] in etwa 50proz. Ausbeute zugänglich sind.



Die 4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W) sind gelbe bis orange Verbindungen und kristallin völlig, in Lösung mäßig stabil gegen Luftzutritt.

In Tab. 12 (S. 41) sind die physikalischen und spektroskopischen Daten der dargestellten Komplexe aufgeführt.

Tab. 12

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$C_{11}H_9NM(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Fp (°C)	Farbe	νCO (cm^{-1})	δ^1H[a] (τ)	UV[b] ν(cm^{-1})	UV[b] ε
$C_{11}H_9N$		gelblich		1,31 S 1,42 S 2,47 M	35.050	1.700
$C_{11}H_9NCr(CO)_5$	159-61 Z.	gelborange	2069[a] 1935 1900 2068[c] 1938 1919	1,25 D 1,33 D 2,40 M	25.000 35.000	8.000 12.400
$C_{11}H_9NMo(CO)_5$	138-40 Z.	gelb	2075[a] 1938 1900 2074[c] 1942 1921	1,16 D 1,26 D 2,39 M	25.750 34.900	8.650 10.600
$C_{11}H_9NW(CO)_5$	169-71 Z.	orangegelb	2074[a] 1931 1899	0,99 D 1,09 D 2,39 M	25.500 35.100	10.100 11.800

S = Singulett
D = Dublett
M = Multiplett

a) Lösung in THF
b) Lösung in Cyclohexan
c) Lösung in Benzol

Die CO-Valenzschwingungen liegen in dem für Amin- und Pyridinkomplexe charakteristischen Bereich (Tab. 13).

Tab. 13

CO-Schwingungen einiger Amin- und Pyridinkomplexe

Verbindung	νCO (cm^{-1})			LM	Lit.
	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$		
$(CH_3)_3NW(CO)_5$	2073	1932	1920	C_6H_{12}	30
$C_5H_5NW(CO)_5$	2073	1935	1921	"	"
$4\text{-}CH_3C_5H_4NW(CO)_5$	2072	1933	1918	"	"
$Cr(py)(CO)_5$	2070	1936	1900	DME[a]	58
$Mo(py)(CO)_5$	2078	1940	1901	"	"
	2074	1943	1922	C_6H_{14}	27
$W(py)(CO)_5$	2073	1930	1900	DME	58
$(CH_3CN)Cr(CO)_5$	2080	1954	1930	CH_3CN	80
$Me_2HNCr(CO)_5$	2069	1936	1919	C_6H_{14}	81
$Me_2HNMo(CO)_5$	2075	1941	1922	"	"
$Me_2HNW(CO)_5$	2073	1932	1922	"	"
$H_3NMo(CO)_5$	2070	1930	1887	THF	"
$C_{11}H_9NCr(CO)_5$[b]	2068	1938	1919	C_6H_{12}	
	2069	1935	1900	THF	
$C_{11}H_9NMo(CO)_5$	2074	1942	1921	C_6H_{12}	
	2075	1938	1900	THF	
$C_{11}H_9NW(CO)_5$	2074	1931	1899	"	

a) DME = Dimethoxyäthan b) $C_{11}H_9N$ = 4-Phenylpyridin

Amine können keine Metall-Stickstoff-Rückbindungen ausbilden (vgl. S. 9, 24). Die $A_1^{(1)}$-Absorptionsbande der zum Liganden trans-ständigen CO-Gruppe ist langwellig verschoben und wechselt von links der E-Schwingung bei den Phosphinen nach rechts[30]. Der Tab. 13 ist zu entnehmen, daß auch das Pyridin ein schlechter π-Akzeptor ist. 4-Phenylpyridin ordnet sich völlig in diese Gruppe ein. Es besteht kein wesentlicher Unterschied zu anderen Verbindungen dieser Art.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der 4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle ist uncharakteristisch (Abb. 18 u. Tab. 14).

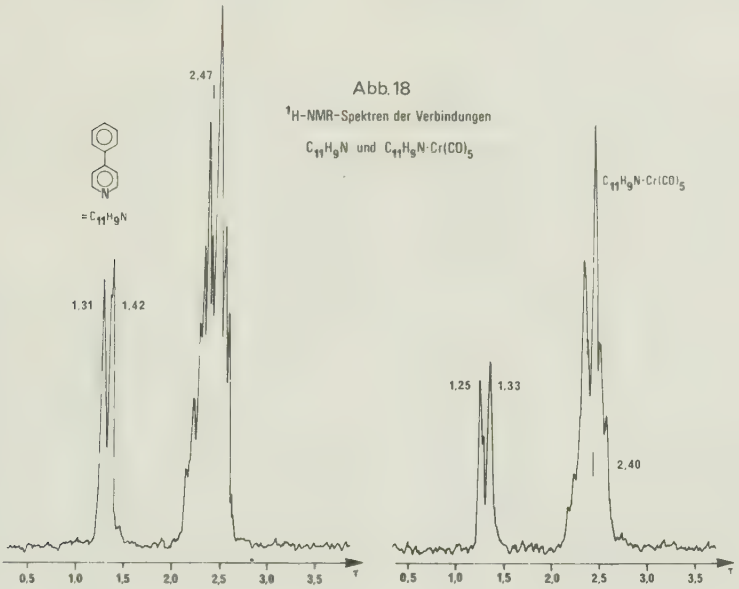


Abb. 18
^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen
$C_{11}H_9N$ und $C_{11}H_9N{\cdot}Cr(CO)_5$

Tab. 14

^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen $C_{11}H_9M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W)

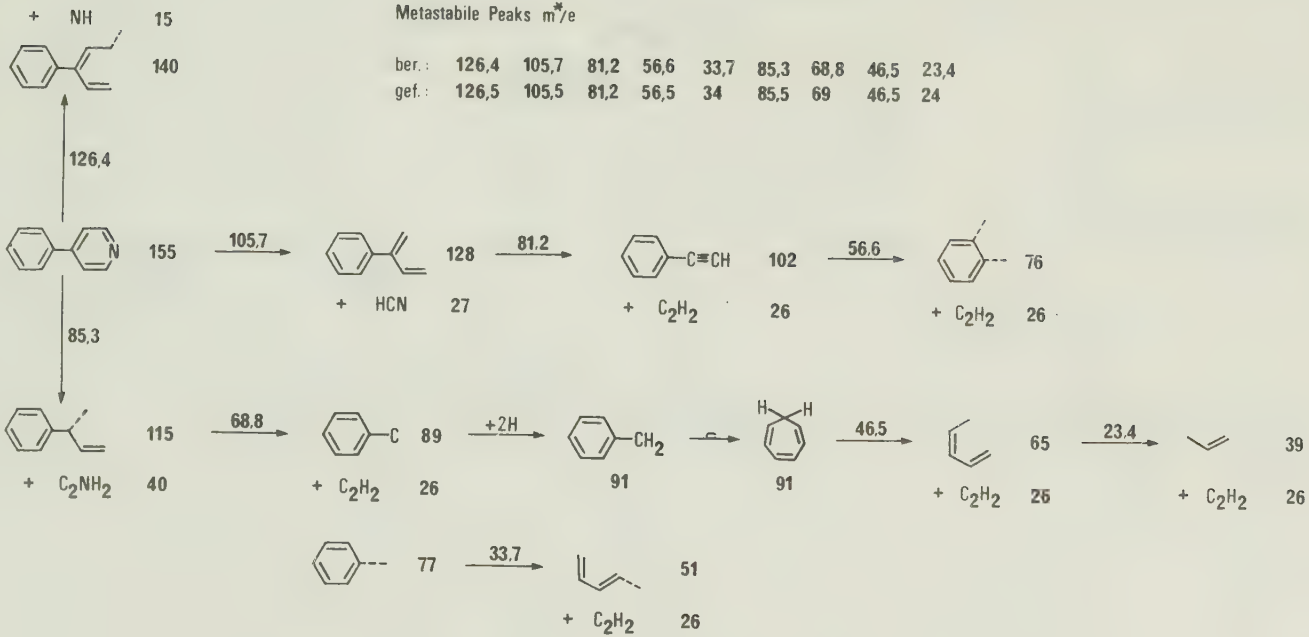
Verbindung	δ^1H (τ)	$\Delta\delta^1$H (ppm)
$C_{11}H_9N$	1,31 S	
	1,42 S	
	2,47 M	
$C_{11}H_9NCr(CO)_5$	1,25 D	-0,06
	1,33 D	-0,09
	2,40 M	-0,07
$C_{11}H_9NMo(CO)_5$	1,16 D	-0,15
	1,33 D	-0,16
	2,39 M	-0,08
$C_{11}H_9NW(CO)_5$	0,99 D	-0,32
	1,09 D	-0,33
	2,39 M	-0,08

Interessant ist nur der steigende Abschirmungsverlust der o-Protonen des Heterocyclus in der Reihe Cr < Mo < W bei der Bildung der Komplexe. Die Änderung der chemischen Verschiebung für die übrigen Protonen ist mit Ausnahme eines 'Dubletts' bei der W-Verbindung unwesentlich.

Im Massenspektrum des freien 4-Phenylpyridins besitzt das Mutterion $C_{11}H_9N^+$ die größte Intensität (Abb. 19, S. 46). Die Fragmentierung erfolgt durch Austritt stickstoffhaltiger Bruchstücke und anschließender Abspaltung von Azetylen. Aufgrund der metastabilen Peaks m* (vgl. S. 18) sind die in Tab. 15 (S. 45) dargestellten Zerfallswege möglich.

In den 70eV-Spektren der 4-Phenylpyridin-pentacarbonylkomplexe werden die Molekülionen $C_{11}H_9NM(CO)_5^+$ mit steigender Intensität in der Reihe Cr < Mo < W gefunden (bezogen auf $C_{11}H_9NM^+$ = 100) (Abb. 20, S. 46 u. Abb. 21, 22, S. 47). Beim Molybdän und Wolfram treten die Hexacarbonyle und sämtliche durch CO-Verlust entstehende Fragmente auf; daneben auch Species der Art MC^+ und $MC(CO)^+$. Ganz allgemein besteht ein eindeutiger Unterschied zu den analogen Phosphorinkomplexen in der großen Abspaltungstendenz des Pyridins. Da die Bindung zwischen Stickstoff und Metall viel schwächer ist, werden keine Fragmente dieses Heteroatoms mit Mo oder W beobachtet. Gemeinsam ist beiden Reihen der stufenweise Verlust einzelner CO-Gruppen, jedoch sind die σ-Phosphorinkomplexe eindeutig stabiler.

Fragmentierung des 4-Phenylpyridins



Metastabile Peaks m*/e

ber.:	126,4	105,7	81,2	56,6	33,7	85,3	68,8	46,5	23,4
gef.:	126,5	105,5	81,2	56,5	34	85,5	69	46,5	24

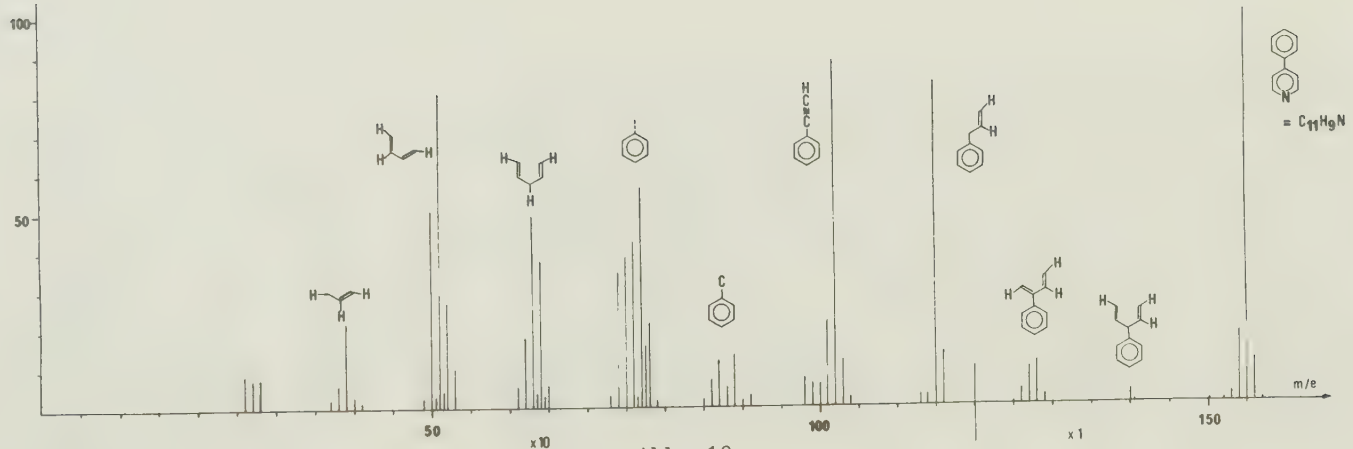
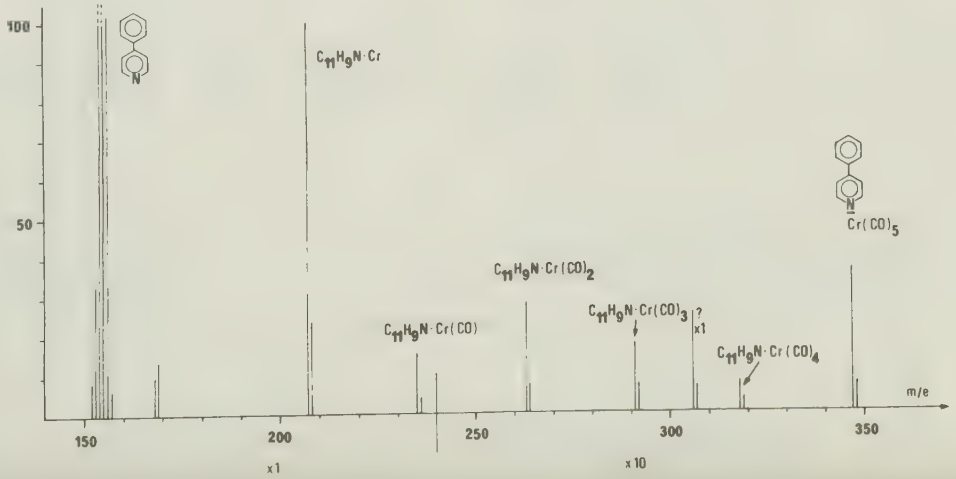


Abb. 19



Massenspektren der Verbindungen

$C_{11}H_9N$ (70eV, 20°C)

und

$C_{11}H_9N \cdot Cr(CO)_5$ (70eV, 45°C)

Abb. 20

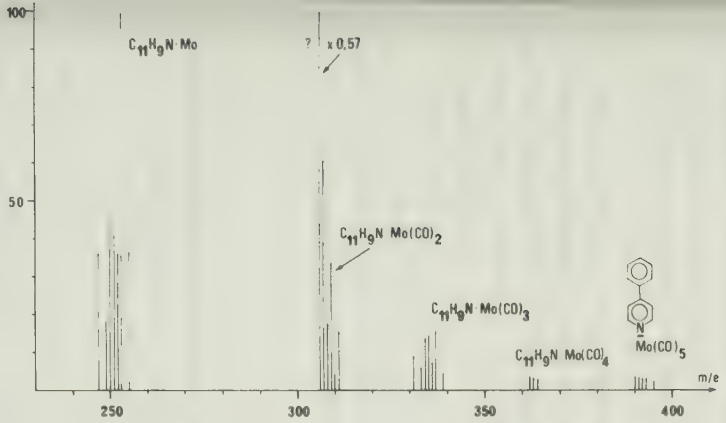
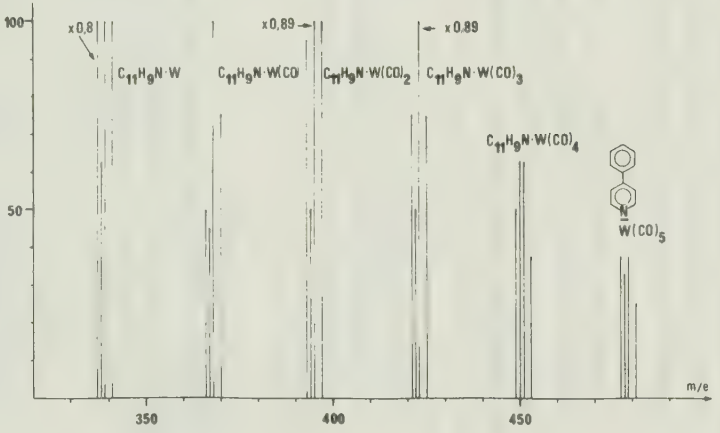


Abb. 21



Massenspektren der Komplexe

$C_{11}H_9N \cdot Mo(CO)_5$ (70eV, 68°C)

und

$C_{11}H_9N \cdot W(CO)_5$ (70eV, 155°C)

Abb. 22

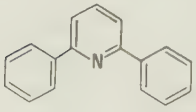
III. Komplexe des 2.6-Diphenylpyridins

2.6-Diphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl und 2.6-Diphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl)

Die so glatt verlaufene Synthese des 2.4.6-Triphenyl-π-phosphorin-chrom-tricarbonyls aus dem Liganden und Chromhexacarbonyl (vgl. S. 29) in siedendem Dibutyläther warf die Frage auf, ob dafür elektronische oder sterische Effekte ausschlaggebend sind. Im Gegensatz dazu wurden nämlich (mit Ausnahme des Picolin-chrom-tricarbonyls [6]) von Pyridin und seinen Derivaten nur σ-Komplexe erhalten [20)21)]. Außerdem hatte sich der heterocyclische Phosphorinring eindeutig als basischer als die carbocyclischen Phenylsubstituenten erwiesen. Pyridin zeigt in seinem chemischen Verhalten deutliche Unterschiede zum Benzol, etwa der verstärkten nucleophilen Substitution [83)].

Aufgrund der elektronischen Verhältnisse sollten phenylsubstituierte Pyridine Metallkomplexe bilden können, in denen der carbocyclische Ring an das Metall gebunden ist. Daneben sollten in Analogie zu den Aminen σ-Verbindungen auftreten, wie bereits beim 4-Phenylpyridin besprochen (vgl. S. 40). o-Phenylsubstituenten am Heterocyclus könnten jedoch den Stickstoff für eine σ-Komplexbildung sterisch sehr stark behindern. Versuche, 2.6-Diphenylpyridin-chrompentacarbonyl auf photochemischem Wege darzustellen, verliefen im Gegensatz zu 4-Phenylpyridin erfolglos.

Erhitzt man dagegen 2.6-Diphenylpyridin mit Chromhexacarbonyl in Dibutyläther, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt zwei Verbindungen der Zusammensetzung $NC_{17}H_{13}\cdot Cr(CO)_3$ und $NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3$ isolieren.



$$+\ n\ Cr(CO)_6 \xrightarrow[Bu_2O]{142^{\circ}C} NC_{17}H_{13}\cdot n\,Cr(CO)_3 + 3n\ CO$$

$n = 1,2$

Die gelborangen, gut kristallisierten Komplexe sind gegen Luft stabil, in Lösung hingegen nur mäßig. Sie lösen sich gut in polaren Solventien, schlecht dagegen in unpolaren.

In Tab. 16, S. 50 sind die physikalischen und spektroskopischen Daten dieser Komplexe zusammengefaßt.

Das IR-Spektrum der 2.6-Diphenylpyridinkomplexe zeigt im CO-Bereich zwei Banden, die der A_1- und der entarteten E-Schwingung zuzuordnen sind (vgl. S. 32). Da der Chromtricarbonylrest in jedem Fall an einen unsymmetrischen Liganden gebunden ist, sollte die langwellige Bande aufgespalten sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet, was aber auch auf ein zu geringes Auflösungsvermögen des verwendeten Infrarotspektrophotometers (Perkin Elmer 21) zurückzuführen sein könnte. Aus der fehlenden Aufspaltung der A_1-Schwingung in zwei scharfe Banden (zwei unabhängige A_1-Schwingungen im zweikernigen Komplex) kann auf eine gleichartige Bindung beider Chromtricarbonylgruppen im $NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3$ geschlossen werden, d.h. beide Phenylsubstituenten müssen als Liganden fungieren (vgl. Tab. 17).

Tab. 17

CO-Frequenzen einiger Chromtricarbonylkomplexe

Verbindung	νCO (cm^{-1})			LM	Lit.
Benzol-$Cr(CO)_3$	1987	1917		C_6H_{12}	64
Naphthalin-$Cr(CO)_3$	1977	1918	1905	"	"
Anthracen-$Cr(CO)_3$	1978	1917	1895	"	"
Anilin-$Cr(CO)_3$	1975		1905	"	"
Methylpyridin-$Cr(CO)_3$	1963	1885	1859	CS_2	"
$NC_{17}H_{13}\cdot Cr(CO)_3$	1976		1901	C_6H_{12}	
$NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3$	1979		1901	$CHCl_3$	

Tab. 16

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$NC_{17}H_{13} \cdot nCr(CO)_3$ (n = 0, 1, 2)

Verbindung	Fp (°C)	νCO (cm^{-1})	^1H[a] (τ)	UV[b] (cm^{-1})	
$NC_{17}H_{13}$	79-80		1,82 M 2,25 S 2,60 M	32.900 34.400	9.800 9.500
$NC_{17}H_{13} \cdot Cr(CO)_3$	152-53	1976[c] 1901	1,80 M 2,20 M 2,54 M 3,48 M 4,37 M	24.200 30.250 34.900	2.800 11.650 12.700
$NC_{17}H_{13} \cdot 2Cr(CO)_3$	230 Z.	1979[d] 1901	2,25 M 3,50 M 4,36 M	24.000 30.000 35.150	5.400 17.800 11.950

S = Singulett
M = Multiplett

a) Lösung in THF
b) Lösung in Benzol
c) Lösung in Cyclohexan
d) Lösung in Chloroform

Läge ein Heterocyclenkomplex vor, so sollten die CO-Absorptionen zumindestens ähnlich denen des Methylpyridin-chrom-tricarbonyls sein. Die beobachteten Frequenzen liegen aber in der gleichen Größenordnung wie in den Chromkomplexen des Naphthalins, des Anthracens und des Anilins, damit scheidet die Bindung eines $Cr(CO)_3$-Restes an den heterocyclischen Ring mit Sicherheit aus.

Den Beweis für das Vorliegen carbocyclischer Aromatenkomplexe liefern die ^{1}H-NMR-Spektren. Aufgrund der Beobachtungen am 4-Phenylpyridin sowie der Flächenverhältnisse der Signale wurde deren Zuordnung (vgl. Abb. 23 I-III, S. 52) vorgenommen.

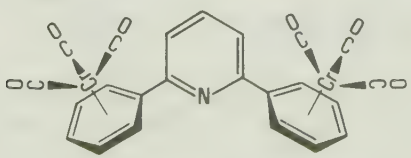
Diese Zuordnung sowie die bei der Komplexbildung erfolgenden Signalverschiebungen (in Klammern) findet sich in Tab. 18, S. 53.

Die Verschiebung der Signale zum höheren Feld bei der Komplexbildung (vgl. S. 34) entspricht völlig den bei kondensierten Aromaten [67] und kondensierten Heteroaromaten [84] beobachteten Werten. Das charakteristische Signal der m- und p-Protonen des Pyridinringes bleibt in den Komplexen unverschoben; dadurch kann eine π-komplexe Bindung des Heterocyclus eindeutig ausgeschlossen werden.

Die spektroskopischen Daten dieser Komplexe sagen allerdings nichts über die räumliche Anordnung der Chromtricarbonylgruppen aus. Schon im freien Liganden dürften die Phenylsubstituenten aus sterischen Gründen um die Aromaten-Heteroaromatenachse verdrillt sein.

Abb. 24 zeigt einen Strukturvorschlag, für den zweikernigen Komplex $NC_{17}H_{13}.2Cr(CO)_3$, der mit den IR- und ^{1}H-NMR-Spektren in Einklang ist.

Abb. 24
Strukturvorschlag



$NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3$

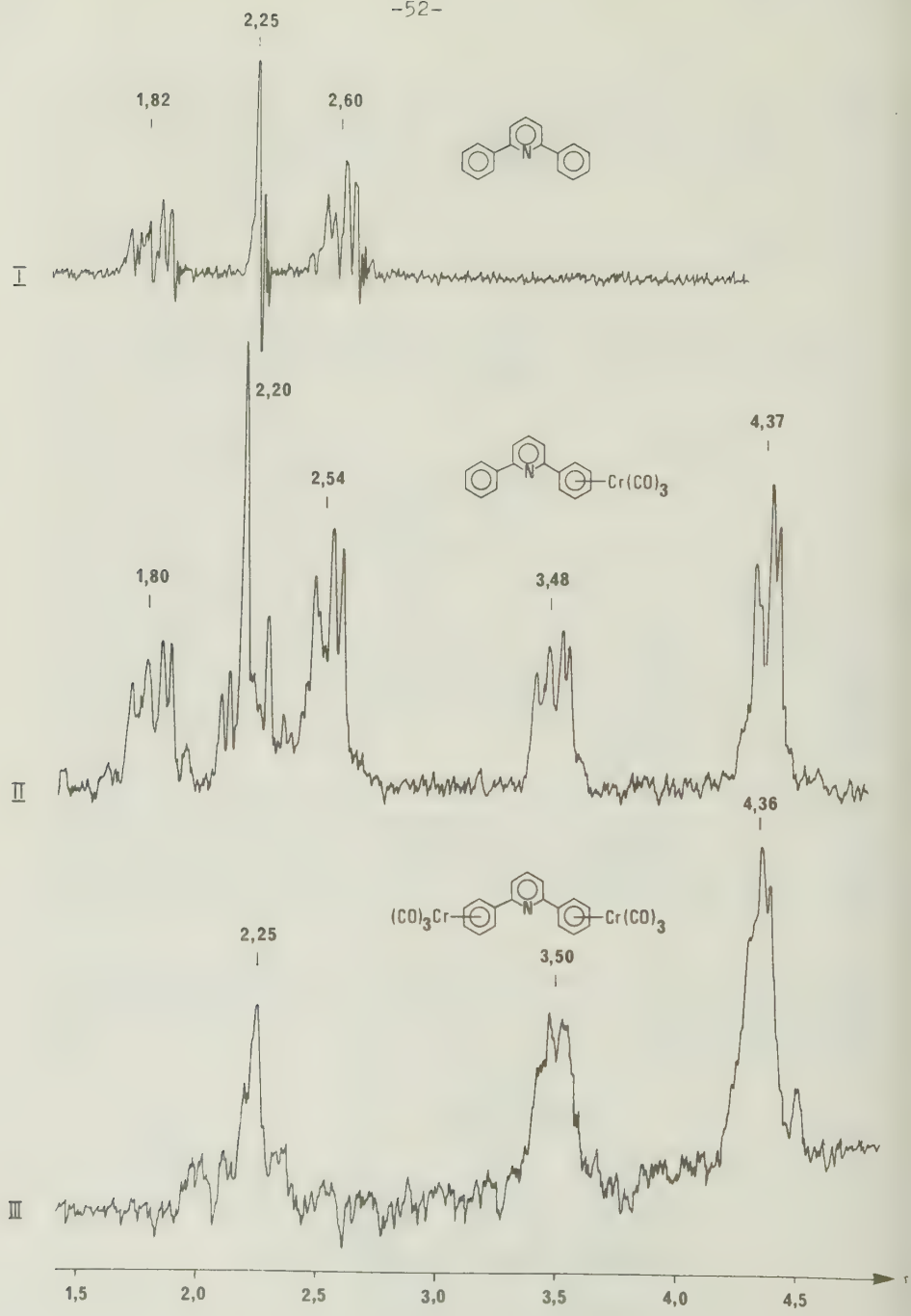
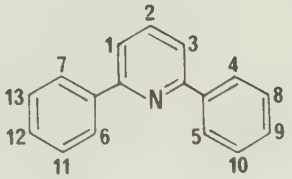
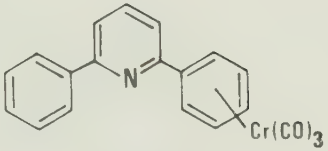
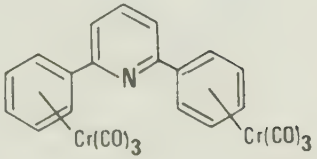


Abb. 23 ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $NC_{17}H_{13} \cdot n\,Cr(CO)_3$ (n = 0, 1, 2)

^{1}H–NMR–Werte der Komplexe $NC_{17}H_{13} \cdot nCr(CO)_3$ (n = 1,2) sowie die Änderung der chemischen Verschiebung bei der Komplexbildung (in Klammern).

Verbindung	H_1–H_3	H_4+H_5	H_6+H_7	H_8–H_{10}	H_{11}–H_{13}
	2,25	1,82	1,82	2,60	2,60
	2,20	3,48 (1,66)	1,80	4,37 (1,77)	2,54
	2,25	3,50 (1,68)	3,50 (1,68)	4,36 (1,76)	4,36 (1,76)

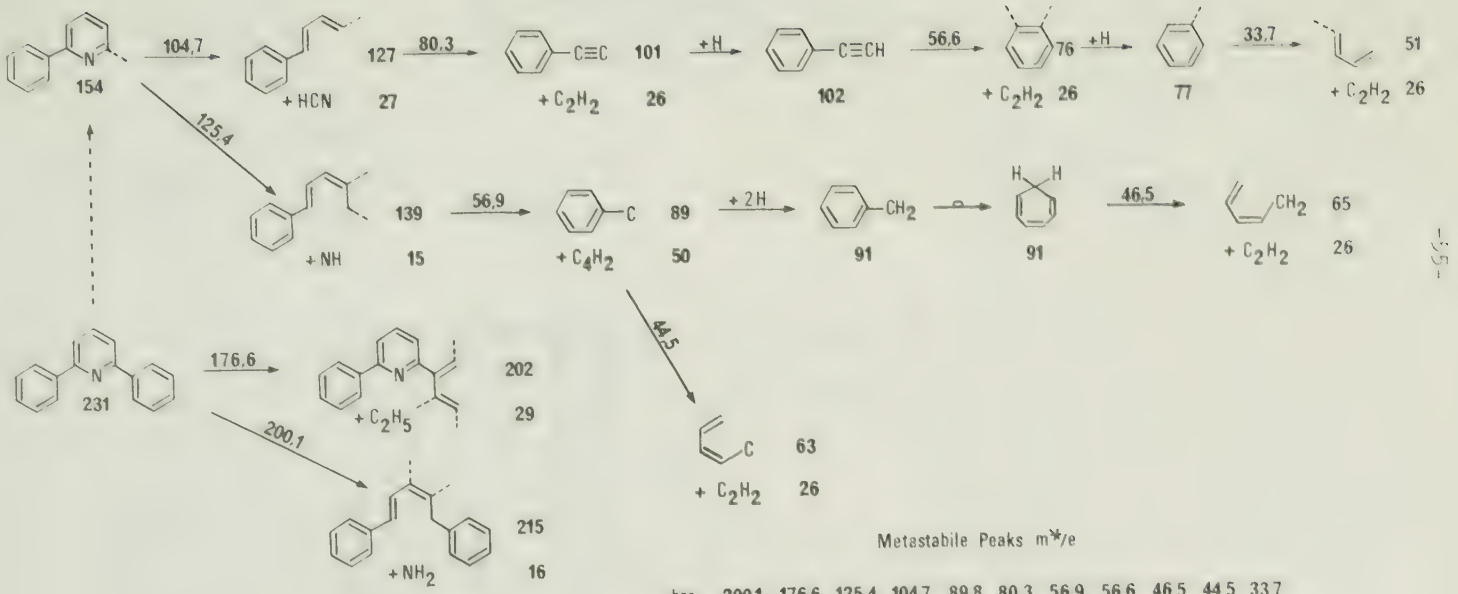
Anhand metastabiler Peaks konnte bei massenspektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden, daß das freie 2,6-Diphenylpyridin bevorzugt unter Austritt stickstoffhaltiger Bruchstücke fragmentiert (Tab. 19, S. 55; Abb. 25, S. 56; vgl. auch S. 45ff).

In den Spektren der Komplexe (Abb. 26, S. 56; Abb. 27, S. 57) ist wiederum der stufenweise Verlust von CO-Gruppen charakteristisch. Beide Molekülionen $NC_{17}H_{13}\cdot Cr(CO)_3^+$ und $NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3^+$ werden beobachtet. Zwei zusätzliche metastabile Peaks im Spektrum des $NC_{17}H_{13}\cdot Cr(CO)_3$ können zugeordnet werden. Sie entsprechen folgenden Zerfallsreaktionen:

gef.	ber.				
188	188,5	$NC_{17}H_{13}Cr^+$	$\longrightarrow$	$NC_{17}H_{13}^+$	+ Cr
257,4	257,5	$NC_{17}H_{13}Cr(CO)^+$	$\longrightarrow$	$NC_{17}H_{13}Cr^+$	+ CO

Tab. 19

Fragmentierung des 2.6-Diphenylpyridins



Metastabile Peaks m*/e

ber.:	200,1	176,6	125,4	104,7	89,8	80,3	56,9	56,6	46,5	44,5	33,7
gef.:	201	177	125	104,9	90,7	80,1	56,7	56,7	46,8	44,7	33,7

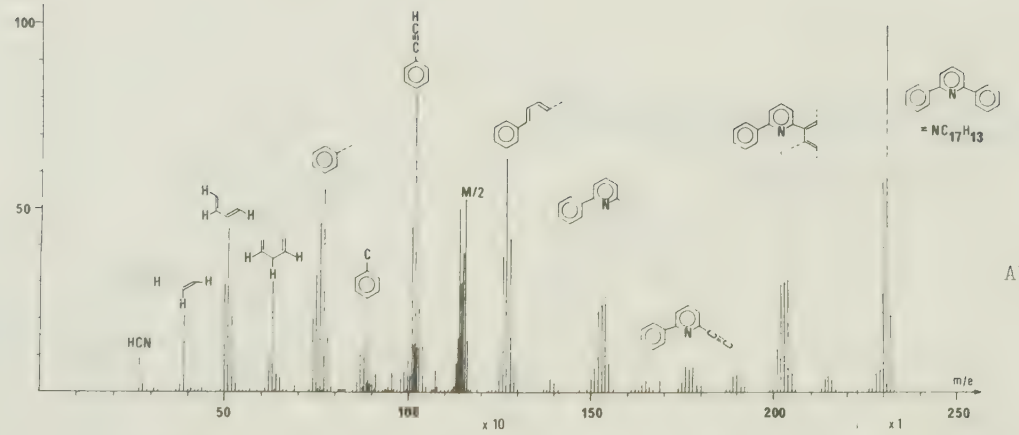
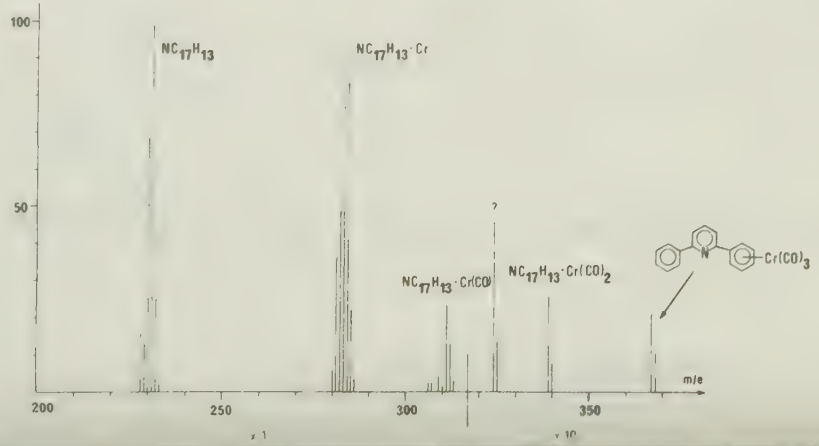


Abb. 25



Massenspektren der Verbindungen

$NC_{17}H_{13}$ (70 eV, 58°C)

und

$NC_{17}H_{13}$·$Cr(CO)_3$ (70 eV, 90°C)

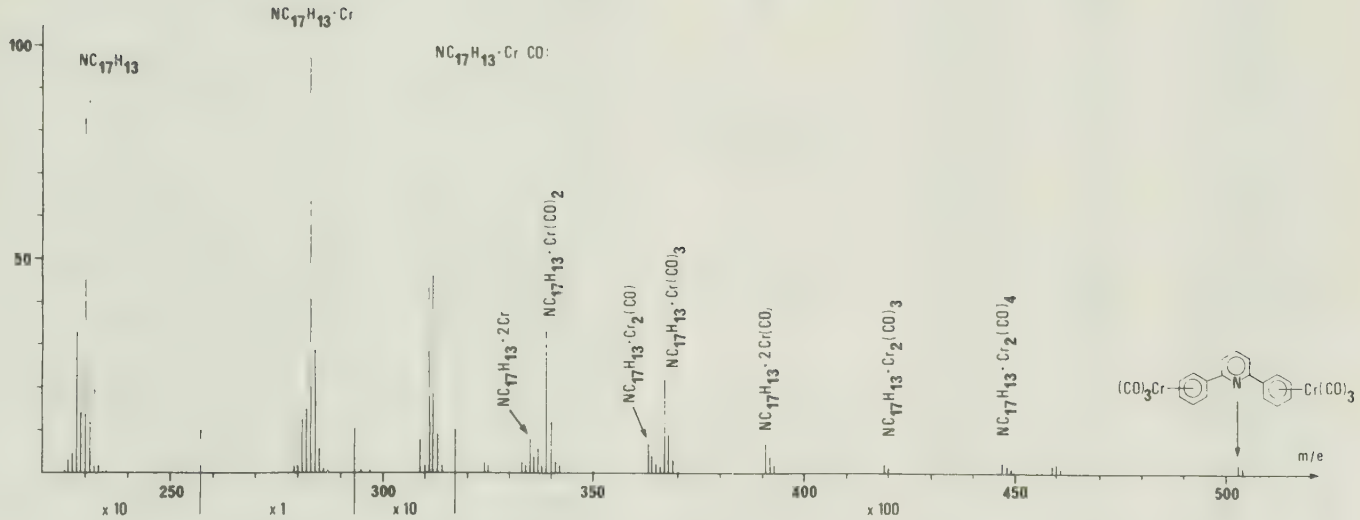
Abb. 26

Abb. 27

Massenspektrum des Komplexes

$NC_{17}H_{13} \cdot 2\,Cr(CO)_3$

(70 eV, 138°C)

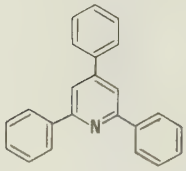


IV. Komplexe des 2.4.6-Triphenylpyridins

2.4.6-Triphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl
2.4.6-Triphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl) und
2.4.6-Triphenylpyridin-tris(chrom(0)-tricarbonyl)

2.4.6-Triphenylpyridin besitzt drei Phenylsubstituenten und kann theoretisch bis zu vier Chromtricarbonylreste komplex binden (vgl. Diphenylpyridin, S. 48).

Durch Veränderung der molaren Mengen an Ligand und Chromhexacarbonyl einerseits und Variation der Reaktionsdauer andererseits lassen sich in Dibutyläther drei Komplexe isolieren.



$$+ \quad n\,Cr(CO)_6 \xrightarrow[142^{\circ}C]{Bu_2O} NC_{23}H_{17}\cdot n\,Cr(CO)_3 \quad + \quad 3n\,CO \qquad (n = 1,2,3)$$

Die gelben bis orangen Verbindungen sind in festem Zustand an der Luft recht stabil, in Lösung dagegen weniger. Sie lösen sich gut in cyclischen Äthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch in aliphatischen schlecht.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten dieser Komplexe sind in Tab. 20, S. 59 aufgeführt.

Der CO-Bereich der IR-Spektren zeigt zwei Absorptionen. In Lösung ist die E-Schwingung bei keinem der Komplexe aufgespalten, was an sich bei einem Molekül mit der Symmetrie der Punktgruppe C_s zu erwarten wäre. Allerdings wird bei guter Auflösung im Spektrum des $NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3$ (Nujolsuspension) eine Aufspaltung der E-Bande beobachtet, außerdem weist die Absorption, die der A_1-Schwingung zuzuordnen ist, noch eine Schulter auf (Abb. 28 I u. II, S. 60).

Tab. 20

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$NC_{23}H_{17} \cdot nCr(CO)_3$ (n = 0, 1, 2, 3)

Verbindung	Fp (°C)	Farbe	νCO (cm^{-1})		^1H[a] (τ)	UV[b] ν(cm^{-1})	ε
$NC_{23}H_{17}$	137	weiß			1,72 M 2,04 S 2,24 M 2,58 M	31.800 34.750	8.200 10.000
$NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_3$	155 Z.	orange	1975[c] 1899 1981[d]	1970[b] 1894 1959[e] 1879	1,75 M 1,94 M 2,09 M 2,21 M 2,54 M 3,40 M 4,35 M	24.250 30.200 35.000	3.200 12.100 14.900
$NC_{23}H_{17} \cdot 2Cr(CO)_3$	190 Z.	gelb	1976[c] 1901	1961 1876	2,03 S 2,18 M 2,48 M 3,40 M 4,32 M	23.850 30.000 35.000	6.100 18.300 16.300
$NC_{23}H_{17} \cdot 3Cr(CO)_3$	225 Z.	orange	1980[c] 1906 1976[f] 1960 1905 1881	1976[b] 1898 1965[e] 1880	2,17 S 3,48 M 3,87 M 4,34 M	23.800 30.050 34.900	8.200 22.500 20.900

S = Singulett
M = Multiplett
a) Lösung in THF
b) Lösung in Benzol
c) Lösung in Chloroform
d) Lösung in Cyclohexan
e) KBr-Preßling
f) Suspension in Nujol

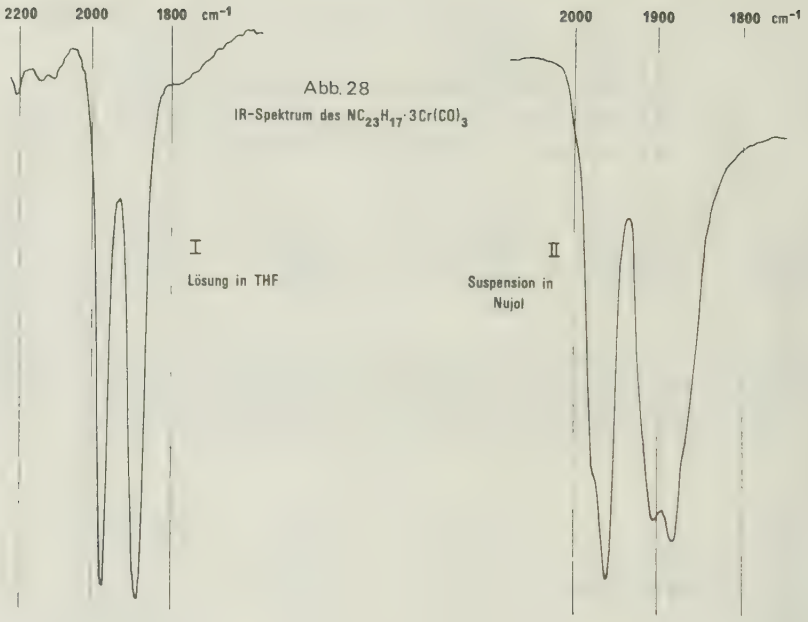


Abb. 28
IR-Spektrum des $NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3$

Diese vier Banden deuten darauf hin, daß nicht nur eine unsymmetrische Verteilung des π-Elektronensextetts im Liganden vorliegt, sondern daß es sich auch um Liganden in verschiedener Umgebung handelt. Im 2.4.6-Triphenylpyridin sollten sich die an die o-Phenylsubstituenten gebundenen Chromtricarbonyle von dem p-Phenylchromtricarbonyl in ihren CO-Frequenzen unterscheiden.

Die Absorptionen liegen in dem für Aromatenkomplexe charakteristischen Bereich (vgl. Tab. 10, S. 32).

Bei der Besprechung der CO-Absorptionen wurde vorausgesetzt, daß keine der Chromtricarbonylgruppen an den heterocyclischen Pyridinring gebunden ist. Den eindeutigen Beweis für das Vorliegen rein carbocyclischer Aromatenkomplexe liefern die ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 29 I - IV, S. 61; Tab. 21, S. 62).

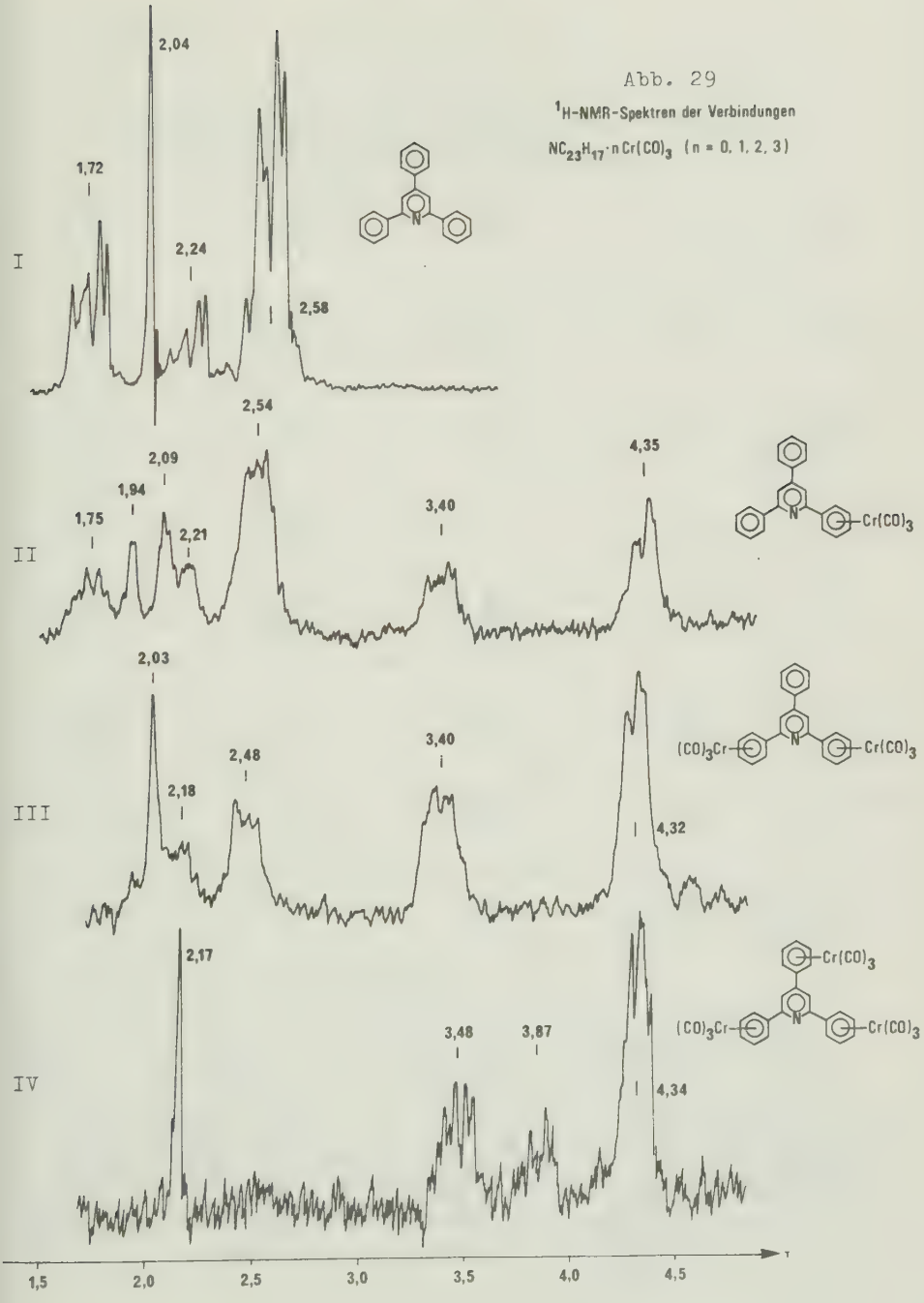


Abb. 29

^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen

$NC_{23}H_{17} \cdot n\,Cr(CO)_3$ (n = 0, 1, 2, 3)

Tab. 21

^{1}H-NMR-Werte der Komplexe $NC_{23}H_{17}\cdot nCr(CO)_3$ (n = 1, 2, 3) sowie die Änderung der chemischen Verschiebung bei der Komplexbildung (in Klammern).

Verbindung	H_1	H_2	H_3+H_4	H_5+H_6	H_7+H_8	H_9–H_{11}	H_{12}–H_{14}	H_{15}–H_{17}
	2,04	2,04	2,24	1,72	1,72	2,58	2,58	2,58
	1,94	2,09	2,21	3,40 (1,68)	1,75	2,54	4,35 (1,77)	2,54
	2,03	2,03	2,18	3,40 (1,68)	3,40 (1,68)	2,48	4,32 (1,74)	4,32 (1,74)
	2,17	2,17	3,87 (1,63)	3,48 (1,76)	3,48 (1,76)	4,34 (1,76)	4,34 (1,76)	4,34 (1,76)

War bei den Phosphorinkomplexen die Verschiebung des Dubletts der β-Protonen zum höheren Feld um ca. +2,0 ppm für das Vorliegen einer π-Bindung charakteristisch (vgl. S. 34), so wird bei einem echten Pyridinkomplex das Singulett der m-Protonen am heterocyclischen Ring ebenfalls bei etwa $\tau = 4$ erwartet. Dieses Signal ist jedoch in den Spektren der drei Komplexe nur unwesentlich verschoben.

Im Spektrum des $NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_3$ ist das Singulett der Protonen H_1 und H_2 in zwei Signale aufgespalten. Sie besitzen eine unterschiedliche elektronische Umgebung. Ein Vergleich mit den Spektren der Komplexe des 2.6-Diphenylpyridins (vgl. S. 52, 53), sowie die Konstanz der chemischen Verschiebungen der Protonen H_3-H_4 und H_9-H_{11} des freien und des komplexgebundenen Triphenylpyridins zeigt, daß der $Cr(CO)_3$-Rest an einen der o-Phenylsubstituenten gebunden sein muß.

Ebenso ergibt sich für das $NC_{23}H_{17} \cdot 2Cr(CO)_3$ aus der Äquivalenz der m-Pyridinprotonen und der unwesentlichen Änderung der chemischen Verschiebung für die Protonen des p-Ringes, daß die beiden Cr-Atome an je einem der o-Phenylsubstituenten haften.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des $NC_{23}H_{17} \cdot 3Cr(CO)_3$ ist einzig das Signal der beiden zum Stickstoff m-ständigen Wasserstoffatome unverändert. Alle übrigen Protonen sind um den auch bei anderen carbocyclischen Aromatenkomplexen beobachteten Wert von ca. +1,7 ppm zum höheren Feld verschoben [67-69].

Interessant ist, daß offensichtlich keine Isomere auftreten und die Komplexbildung beim $NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_3$ und $NC_{23}H_{17} \cdot 2Cr(CO)_3$ nur mit den o-Substituenten erfolgt. Dafür können im wesentlichen zwei Effekte verantwortlich sein.

Obwohl es nicht gelungen ist, einen σ-Komplex der Zusammensetzung $NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_5$ photochemisch darzustellen, kann seine Bildung als Zwischenstufe in der Reaktionslösung nicht ausgeschlossen werden.

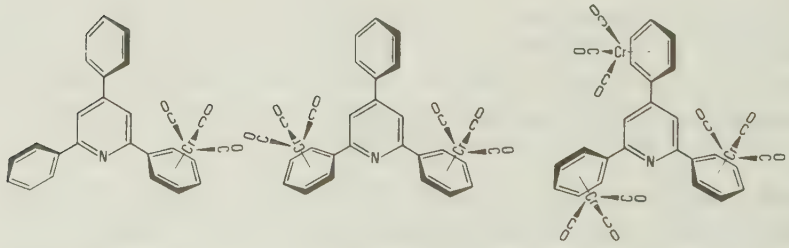
Bei weiterem Verlust zweier CO-Gruppen sollte ein 'Abklappen' des $Cr(CO)_3$-Restes an die o-Phenylringe energetisch begünstigt sein. Die Aktivierungsenergie würde also durch das benachbarte

Stickstoffatom für die o-Komplexierung gegenüber der p-Stellung herabgesetzt.

Andererseits sollte sich der induktive Effekt des Stickstoffs besonders stark in Richtung der Ringachse auf den p-Substituenten auswirken. Eine Verarmung an Elektronendichte und eine leichte Störung des Ringstromes dürfte die Folge sein. So läßt sich $NC_{23}H_{17} \cdot 3Cr(CO)_3$ erst unter forcierten Bedingungen darstellen. Hinzu kommt der Abstoßungseffekt des freien Elektronenpaares am Stickstoff auf die beiden π-Elektronensextette in o-Stellung. Dadurch könnte die Elektronendichte an der einen Seite dieser Ringe jeweils erhöht sein, was eine Komplexbildung begünstigt. Welcher der geschilderten Effekte für das Fehlen von Isomeren verantwortlich ist, läßt sich nicht entscheiden.

Aufgrund der hier gegebenen Interpretation der Spektren ergeben sich folgende Strukturvorschläge für die drei Komplexe:

Abb.30
Strukturvorschläge



$NC_{23}H_{17}\,Cr(CO)_3$ $NC_{23}H_{17}\,2Cr(CO)_3$ $NC_{23}H_{17}\,3Cr(CO)_3$

Wie im homologen 2.4.6-Triphenylphosphorin sollten auch im 2.4.6-Triphenylpyridin die Substituenten gleichartig um den zentralen Ring verdrillt sein.

Für die Struktur des $NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_3$ und des $NC_{23}H_{17} \cdot 3Cr(CO)_3$ ist dies ohne Bedeutung, beim $NC_{23}H_{17} \cdot 2Cr(CO)_3$ deutet jedoch die Äquivalenz der Protonen H_1 und H_2 im ^{1}H-NMR-Spektrum darauf hin, daß eine gegenläufige Verdrillung der beiden Ringe vorliegt (C_2-Punktsymmetrie). Deswegen wird in Abb. 30 der wiedergegebene Strukturvorschlag für wahrscheinlich gehalten.

Auch im komplexchemischen Verhalten bestehen also zwischen dem 2.4.6-Triphenylphosphorin und dem -pyridin wesentliche Unterschiede. Während ersteres als echter heteroaromatischer Ligand fungiert, lassen sich vom Pyridin nur Halbsandwich-Komplexe der carbocyclischen Phenylringe darstellen. Die stärkere Lokalisierung der Elektronendichte am elektronegativeren Stickstoff und das Fehlen energetisch günstiger d-Orbitale dürften dafür verantwortlich sein. Es sind daher wohl elektronische und kaum sterische Effekte, die bei der Komplexbildung am Heterocyclus eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Das Molekülion $NC_{23}H_{17}^+$ ist im 70eV-Massenspektrum des 2.4.6-Triphenylpyridins der intensivste Peak (Abb. 31, S. 67). Unter Verlust eines Phenylringes geht es in $NC_{17}H_{12}^+$ über (m/e = 230). Ein metastabiler Peak m*/e = 173 (ber. 172,3) zeigt diesen Vorgang an. Ansonsten sind aus dem Spektrum wenig Informationen zu erhalten, da weitere Metastabile fehlen. Es scheint jedoch so zu sein, daß nach Verlust eines C_6H_5-Ringes das Molekül bevorzugt erst unter Austritt stickstoffhaltiger Bruchstücke fragmentiert wird; anschließend unter Verlust von Azetylen.

In den Spektren der Komplexe $NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$ und $NC_{23}H_{17}\cdot 2Cr(CO)_3$ werden die Molekülionen beobachtet (Abb. 32, S. 67 und Abb. 33, S. 68). Der Abbau wird wie bei den schon besprochenen Phenylpyridin-chrom-tricarbonylen durch den stufenweisen Verlust von CO-Gruppen gekennzeichnet. Bemerkenswert und mit anderen Beobachtungen übereinstimmend [76-79] ist die ebenfalls geringe Intensität oder das Fehlen des Ions $NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_2^+$. Deswegen muß wahrscheinlich auch Ionen der Summenformel $NC_{23}H_{17}\cdot Cr_2(CO)_2^+$ die Zusammensetzung $NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)\cdot Cr(CO)$ und nicht $NC_{23}H_{17}.Cr\cdot Cr(CO)_2$ zugeordnet werden. Dies gilt naturgemäß auch für ähnliche Fragmente.

Das Molekülion $NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3^+$ konnte für diese Verbindung nicht gefunden werden (Abb. 34, S. 68). Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der zu geringen Flüchtigkeit der Substanz - selbst im Hochvakuum. Die Probentemperatur konnte wegen Zersetzung des Komplexes nicht wesentlich über 200°C gesteigert werden.

Das Auftreten der Fragmente $NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr^{+}$ und $NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3\cdot Cr(CO)\cdot Cr(CO)^{+}$, wenn auch mit sehr geringer Intensität, scheint jedoch die Ergebnisse der Analysen und spektroskopischen Untersuchungen zu bestätigen: Drei Chromtricarbonylreste sind in einem Molekül gebunden. Bei großer Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers des Massenspektrometers findet man im Spektrum einen sehr breiten metastabilen Peak um $m^*/e = 510$. Von allen möglichen Kombinationen paßt dazu am besten ein Übergang folgender Art:

$$\underset{715}{NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3^{+}} \longrightarrow \underset{603}{NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3\cdot Cr(CO)\cdot Cr(CO)^{+}} + \underset{112}{4CO}$$

Die Rechnung dafür ergibt $m^*/e = 508{,}5$. Trotz recht guter Übereinstimmung des berechneten Wertes mit dem gefundenen, ergeben sich Zweifel an der Richtigkeit dieser Interpretation, denn es wurde bisher noch nie ein gleichzeitiger Verlust mehrerer CO-Gruppen beobachtet.

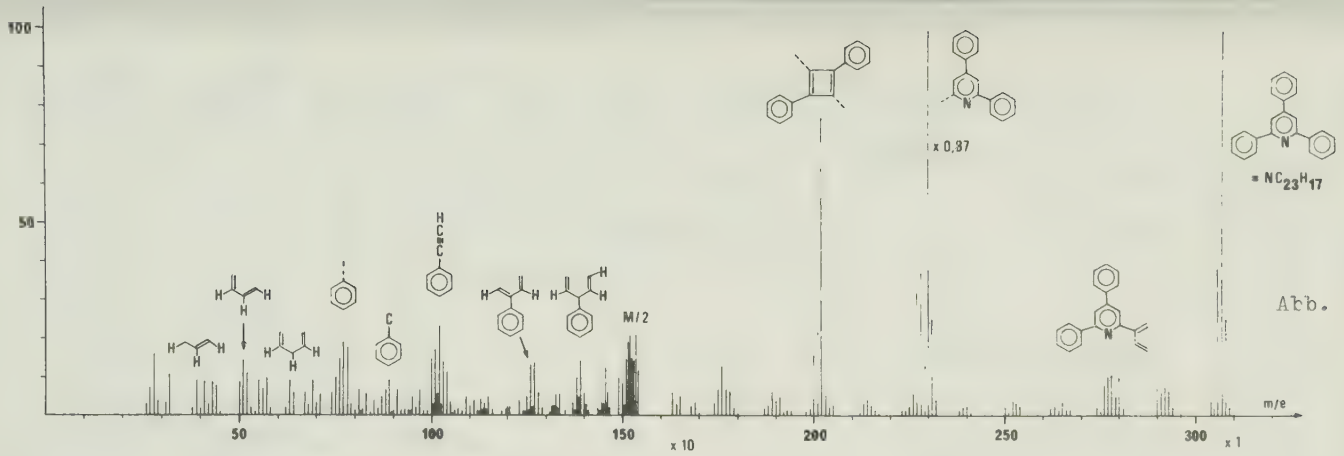


Abb. 31

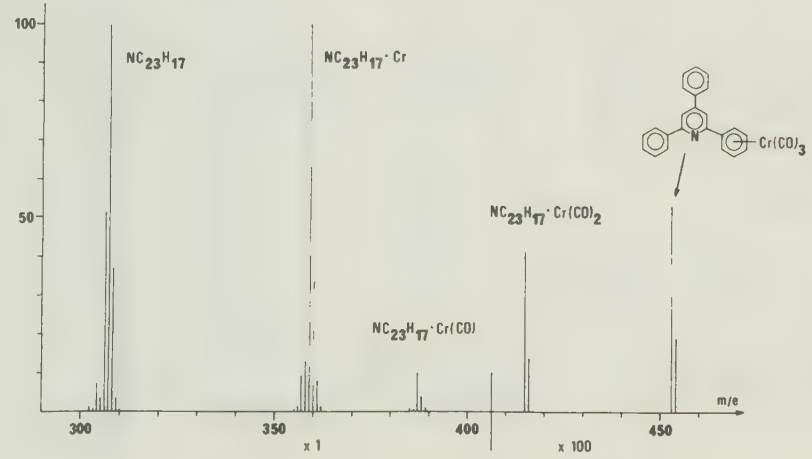


Abb. 32

Massenspektren der Verbindungen

$NC_{23}H_{17}$ (70 eV, 70°C)

und

$NC_{23}H_{17} \cdot Cr(CO)_3$ (70 eV, 135°C)

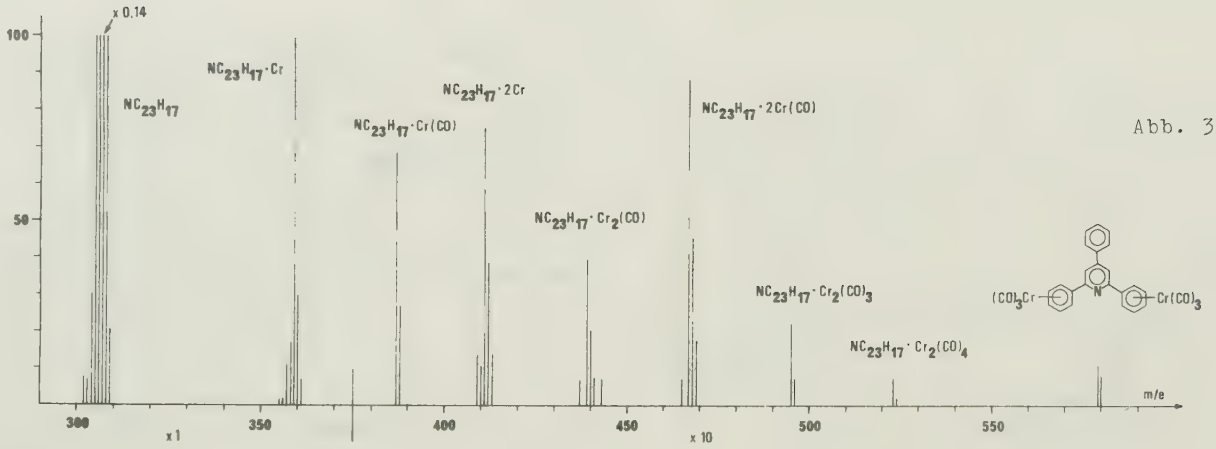


Abb. 33

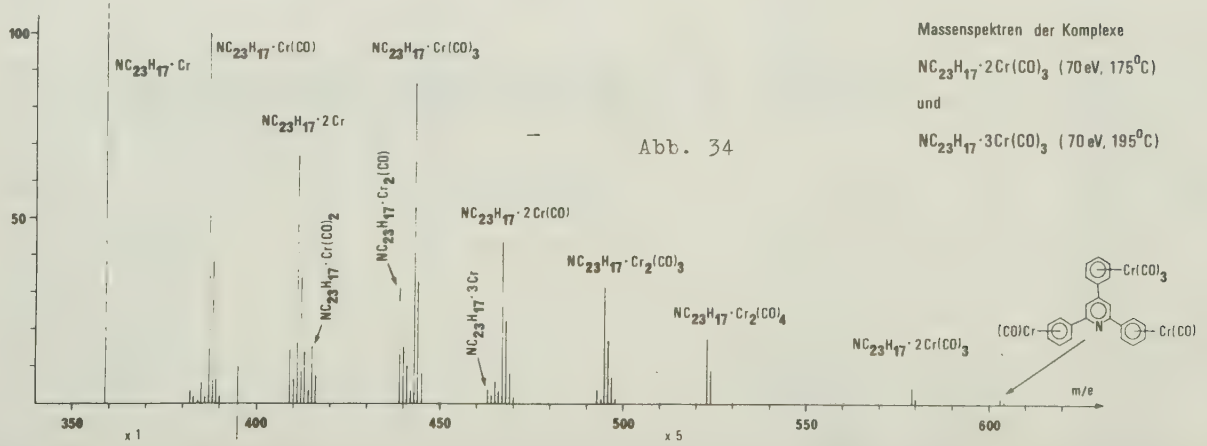


Abb. 34

Massenspektren der Komplexe

$NC_{23}H_{17}\cdot 2Cr(CO)_3$ (70 eV, 175°C)

und

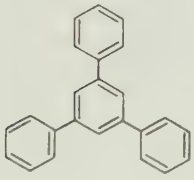
$NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3$ (70 eV, 195°C)

V. Komplexe des 1.3.5-Triphenylbenzols

1.3.5-Triphenylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl,
1.3.5-Triphenylbenzol-bis(chrom(0)-tricarbonyl) und
1.3.5-Triphenylbenzol-tris(chrom(0)-tricarbonyl).

Das 1.3.5-Triphenylbenzol ist der carbocyclische Grundkörper des 2.4.6-Triphenylphosphorins und des -pyridins. Wie diese hat es einen zentralen und drei periphere Ringe, die theoretisch als Komplexliganden fungieren können.
Während beim Phosphorin bisher nur ein π-Komplex mit dem Phosphorheterocyclus dargestellt werden konnte (vgl. S. 29), wurden mit dem Triphenylpyridin lediglich Verbindungen mit den Phenylsubstituenten als Liganden isoliert (vgl. S. 58). So war es interessant, die Reaktivität des 1.3.5-Triphenylbenzols zu untersuchen. In der Literatur wurden bisher nur Chromtricarbonylkomplexe mit Paracyclophanen[85], kondensierten Aromaten[67] und Heteroaromaten[84] sowie Terphenylen[77] beschrieben. Dabei war es gelungen, Verbindungen mit maximal zwei $Cr(CO)_3$-Gruppen in einem Molekül darzustellen (z.B. 1.4-Diphenylbenzol-bis(chrom(0)-tricarbonyl)).

Bei der thermischen Umsetzung von 1.3.5-Triphenylbenzol mit Chromhexacarbonyl erhält man Komplexe, die ein, zwei und drei Chromatome enthalten.



$$+ \quad n\,Cr(CO)_6 \xrightarrow[142^{\circ}C]{Bu_2O} C_{24}H_{18}\cdot n\,Cr(CO)_3 + 3n\,CO \qquad (n = 1,2,3)$$

Als Festsubstanzen an der Luft recht stabil, unterliegen die Komplexe in Lösung jedoch leicht der Zersetzung. Sie sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen und cyclischen Äthern gut löslich.

In Tab. 22, S. 70 sind die Schmelzpunkte und spektroskopischen Daten der gelben bis orangen Verbindungen aufgeführt.

Tab. 22

Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen
$C_{24}H_{18} \cdot nCr(CO)_3$ (n = 0, 1, 2, 3)

Verbindung	Fp (°C)	ν CO (cm^{-1})		δ^1H[a] (τ)	ν (cm^{-1})	UV[b] ε
$C_{24}H_{18}$				2,20 S 2,30 M 2,62 M	32.600 34.650	650 3.100
$C_{24}H_{18} \cdot Cr(CO)_3$	195 Z.	1963[a] 1892	1977[c] 1914	2,20 M 2,56 M 3,64 S	28.000 35.250	4.800 7.250
$C_{24}H_{18} \cdot 2Cr(CO)_3$	140 Z.	1977[a] 1902	1966[d] 1883	2,19 M 2,32 M 2,60 M 3,97 M 4,39 M	24.500 30.300 35.200	3.000 14.300 10.850
$C_{24}H_{18} \cdot 3Cr(CO)_3$	250 Z.	1972[a] 1893	1962[d] 1886	2,20 S 4,00 M 4,32 M	24.600 30.200 35.200	6.400 28.100 13.000

S = Singulett
M = Multiplett

a) Lösung in THF
b) Lösung in Benzol
c) Lösung in Cyclohexan
d) KBr-Preßling

Für einen vollsymmetrischen Aromaten-chrom-tricarbonylkomplex werden theoretisch zwei IR-Absorptionen im CO-Bereich erwartet (A_1 + E, vgl. S. 31). Ist die Symmetrie jedoch erniedrigt - durch Substitution am Ring - dann sollte die E-Schwingung in A' und A'' aufspalten. Bei allen drei Komplexen werden nur zwei Banden beobachtet (vgl. Tab. 23).

Tab. 23

CO-Frequenzen einiger Aromaten-chrom-tricarbonylkomplexe

Verbindung	ν CO (cm^{-1})			LM	Lit.
Benzol-$Cr(CO)_3$	1987	1917		C_6H_{12}	64
Biphenyl-$Cr(CO)_3$	1983	1916		"	"
Naphthalin-$Cr(CO)_3$	1978	1917	1895	"	"
Et_6-benzol-$Cr(CO)_3$	1959		1886	"	"
Mesitylen-$Cr(CO)_3$	1975		1905	"	"
$C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$	1977	1914		"	
	1963		1892	THF	
$C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$	1966		1883	KBr	
	1977		1902	THF	
$C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$	1972		1893	"	

Mit Hilfe der IR-Spektren läßt sich über die Struktur der Komplexe des 1.3.5-Triphenylbenzols nichts aussagen, d.h. keine Information darüber gewinnen, an welchen Ringen die $Cr(CO)_3$-Gruppen stehen. Eine 'echte' C_3-Symmetrie kann nur beim $C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$ auftreten, wenn das Metall an den zentralen Ring gebunden ist. Bei gleichartiger und gleich großer Verdrillung der peripheren Ringe wäre das Molekül vollsymmetrisch.

Wie die Tab. 23 zeigt, liegen die Absorptionen in demselben Bereich in dem andere Aromatenverbindungen absorbieren. Geringe Unterschiede ergeben sich zum Teil durch die verwendeten Lösungsmittel. Die hier dargestellten Komplexe waren in Cyclohexan zu wenig löslich, daher wurde THF als Lösungsmittel bevorzugt. Das Auftreten von nur zwei Banden läßt keine Aussagen über die Struktur zu, denn während man eine Aufspaltung der E-Schwingung beim Naphthalin-chrom-tricarbonyl findet, bleibt sie beim Biphenyl-$Cr(CO)_3$ aus.

Als wichtige physikalische Methode zur Strukturaufklärung erweist sich auch hier wieder die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Die Abb. 35 I - IV, S. 73 und S. 74 zeigen die Spektren des freien Liganden sowie die der Komplexe.

Das Protonenresonanz-Spektrum des 1.3.5-Triphenylbenzols besitzt zwei Multipletts, hervorgerufen durch die o- bzw. m- und p-Protonen der peripheren Phenylsubstituenten. Daneben ist das Singulett der drei symmetrischen Wasserstoffatome am zentralen Ring bei τ = 2,20 charakteristisch (s. auch Tab. 24, S. 75). Dieses ist im Spektrum des $C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$ um $\Delta\delta^1H$ = 1,44 ppm zum höheren Feld verschoben, während sich die Lage der Multipletts kaum ändert. Diese Hochfeldverschiebung des Singuletts belegt eindeutig, daß die Komplexbildung am zentralen Ring erfolgt. Wäre das Chromatom an einen der Phenylsubstituenten gebunden, würde man zwei verschobene Multipletts (Integral 2:3, o- bzw. m- und p-Protonen) erwarten.

Im Spektrum des $C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$ werden zwei verschobene Multipletts ($\Delta\delta^1H$ = 1,67 bzw. 1,77 ppm), sowie zwei bei unveränderten τ-Werten beobachtet. Das Singulett ist etwas verbreitert und unsymmetrisch, in seiner Lage mit τ = 2,19 jedoch unverändert. Diese Konstanz der chemischen Verschiebung zeigt, daß der zentrale Ring nicht zur Komplexbildung herangezogen wird. Die Chromtricarbonylreste müssen an zwei der drei Phenylsubstituenten gebunden sein. Die Äquivalenz der Protonen H_1-H_3 ist daher nicht mehr gegeben.

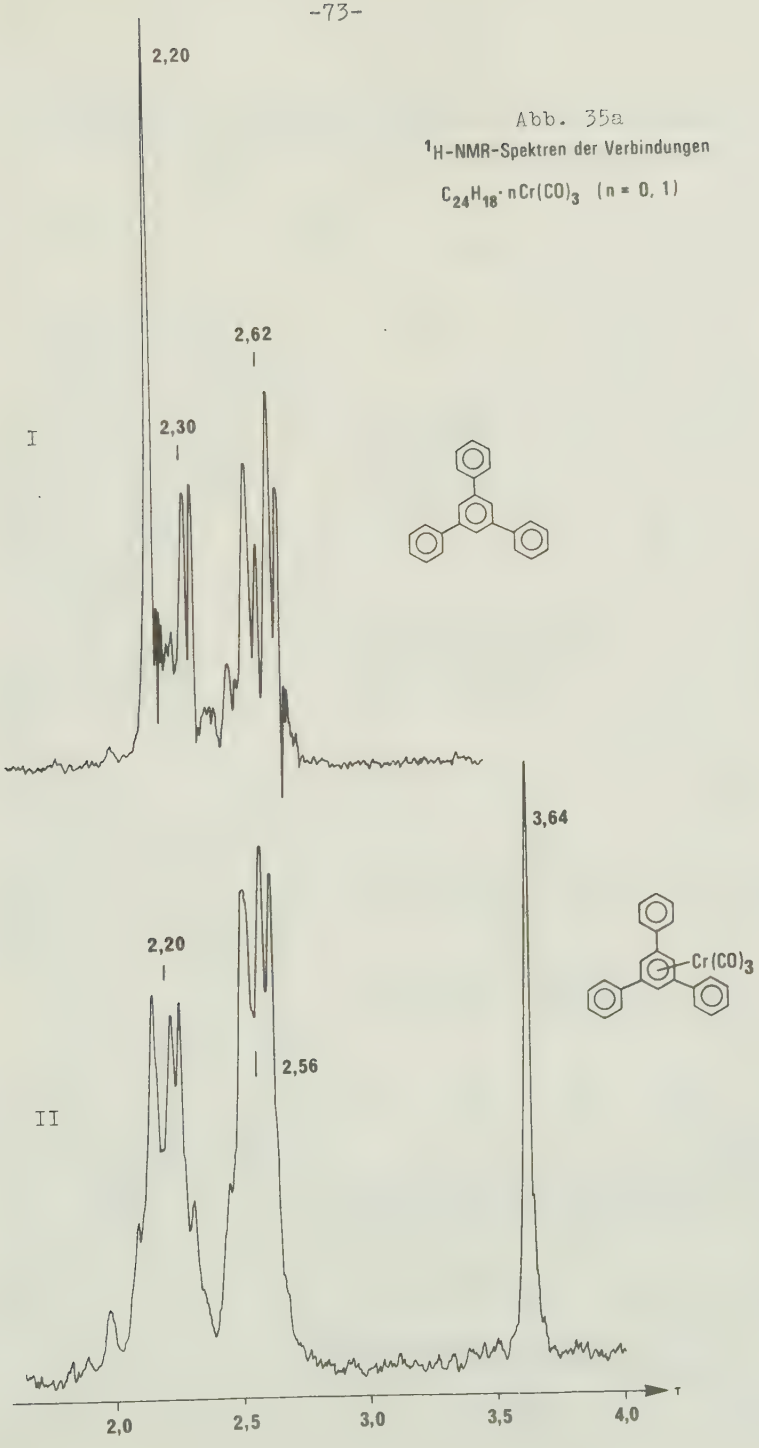
Wenn auch keine Aufspaltung in zwei Singuletts beobachtet wird, deutet die Verbreiterung des Signals jedoch unterschiedliche elektronische Umgebungen für diese Protonen an.

Im Spektrum des $C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$ bleibt schließlich einzig das Singulett bei τ = 2,20 unverändert. Außerdem treten zwei Multipletts mit einer Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta^1H$ = 1,70 ppm auf. Nach den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich daraus für die Struktur des Komplexes eine Bindung der drei $Cr(CO)_3$-Reste an je einen der drei peripheren Phenylsubstituenten. Der zentrale Ring ist nicht komplexiert, die Äquivalenz der Protonen des Zentralringes ist wieder hergestellt.

Abb. 35a

^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen

$C_{24}H_{18} \cdot n\,Cr(CO)_3$ (n = 0, 1)



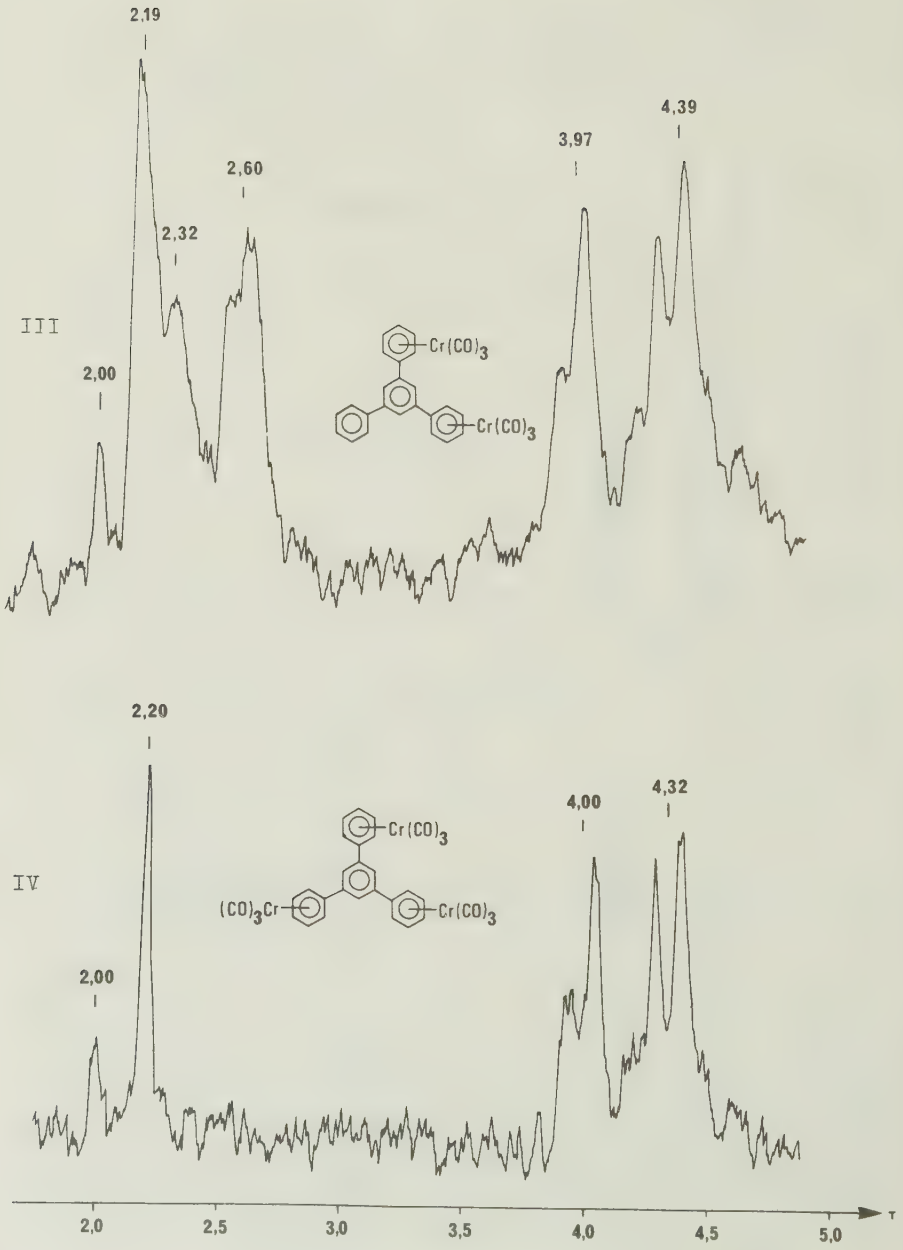


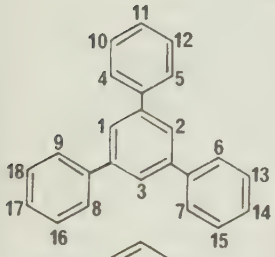
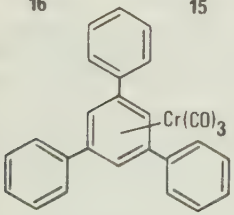
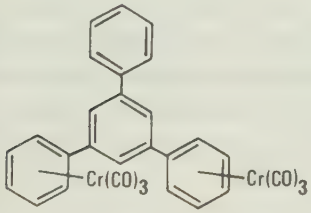
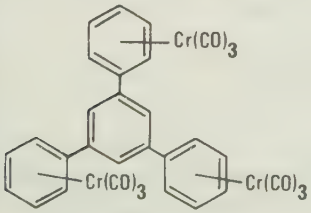
Abb. 35b

^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen

$C_{24}H_{18}{\cdot}n\,Cr(CO)_3$ (n = 2, 3)

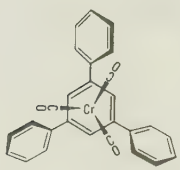
Tab. 24

^{1}H-NMR-Werte der Komplexe $C_{24}H_{18} \cdot nCr(CO)_3$ (n = 1, 2, 3) sowie die Änderung der chemischen Verschiebung bei der Komplexbildung (in Klammern).

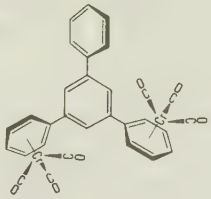
Verbindung	H_1-H_3	H_4+H_5	H_6-H_9	H_{10}-H_{12}	H_{13}-H_{18}
	2,20	2,30	2,30	2,62	2,62
	3,64 (1,44)	2,20	2,20	2,56	2,56
	2,19	2,32	3,97 (1,67)	2,60	4,39 (1,77)
	2,20	4,00 (1,70)	4,00 (1,70)	4,32 (1,70)	4,32 (1,70)

Aufgrund der gegebenen Interpretationen und unter Berücksichtigung sterischer Faktoren lassen sich für die Komplexe folgende Strukturvorschläge anführen.

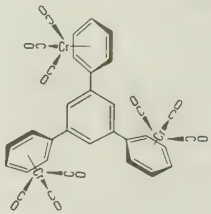
Strukturvorschläge



$C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$



$C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$



$C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$

Erstaunlich ist beim $C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$ die eindeutige Bindung des Metalls an den zentralen Ring sowie das Auftreten von nur einem Isomeren des $C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$, in dem beide Metallatome mit peripheren Ringen komplexiert sind. Sterische Gründe, wie sie wahrscheinlich beim $C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$ eine Rolle spielen, können nicht maßgebend sein.

Deutliche Unterschiede ergeben sich in der Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen, wenn die Komplexbildung am zentralen oder am peripheren Ring erfolgt (vgl. Tab. 24, S. 75).

Verbindung	$\Delta\delta^1$H (ppm)
$C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$	+ 1,44
$C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$	+1,67/+1,77
$C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$	+1,70/+1,70

Sie ist beim Monochromtricarbonylkomplex um ca. 0,3 ppm geringer als bei den anderen, was eine nur schwache Störung des Ringstromes bedeutet (vgl. S. 34). Durch die drei Phenylsubstituenten ist der zentrale Ring das stärker basische Zentrum in diesem System. Die Substituenten besitzen zwar einen -I-Effekt, sind jedoch aufgrund ihres +M-Effektes in der Lage, aus dem Zentrum an das Metall abgegebene Elektronendichte teilweise nachzuliefern. Diese Annahme wird durch den größeren $\Delta\delta^1$H-Wert von +1,91 ppm für das Benzol-chrom-tricarbonyl erhärtet[68].

Bei Einführung eines weiteren $Cr(CO)_3$-Restes in das 1.3.5-Triphenylbenzol erhält man einen Komplex, in dem die Metallatome an zwei periphere Phenylsubstituenten gebunden sind. Zwischen den beiden - in einem Molekül vorliegenden Halbsandwichkomplexen - befindet sich ein Benzolring. Wie auch beim $C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$ wird also die Bildung 'isolierter' Komplexe beobachtet.

Auch beim 1.4-Diphenylbenzol tritt ein ähnlicher Komplex auf [77]. Eine 'Kummulierung' von $Cr(CO)_3$-Gruppen scheint vor allem aus elektronischen Gründen sehr ungünstig zu sein. Ein Biphenylbis(chrom(0)-tricarbonyl) ist bisher unbekannt. Bei primärer Bildung eines Monochromkomplexes wird die π-Elektronendichte auch im Nachbarring so herabgesetzt, daß er nicht mehr als Ligand fungieren kann. Das 1.3.5-Triphenylbenzol kann jedoch in der bereits beschriebenen Weise ausweichen. Selbst die Bildung eines dreikernigen Komplexes $C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$ ist möglich; bisher der einzige Komplex dieser Art.

In den 70eV-Massenspektren der Komplexe sowie des freien 1.3.5-Triphenylbenzols findet man die Molekülionen (Abb. 37-40, S. 78 und S. 79). Der Abbau der Komplexe ist wiederum durch den stufenweisen Verlust einzelner CO-Gruppen gekennzeichnet und es fehlen Bruchstücke, die den $Cr(CO)_2$-Rest enthalten (vgl. S. 38 und S. 65). Metastabile Peaks werden nur wenige gefunden, so daß kein Abbauschema des Liganden aufgestellt werden kann. Er wird jedoch bevorzugt unter Verlust von Phenylresten und Azetylen fragmentiert.

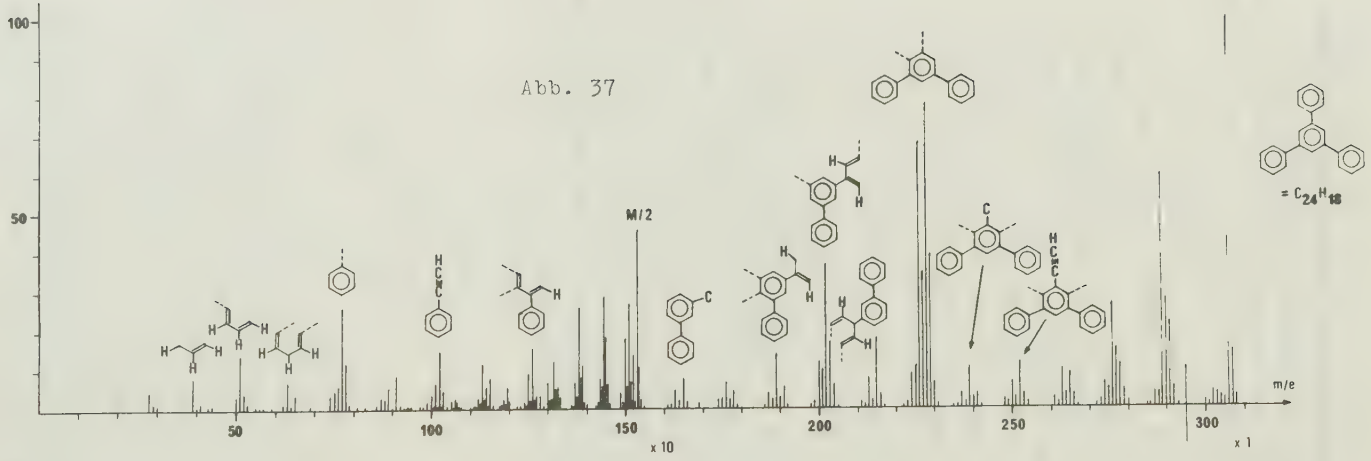


Abb. 37

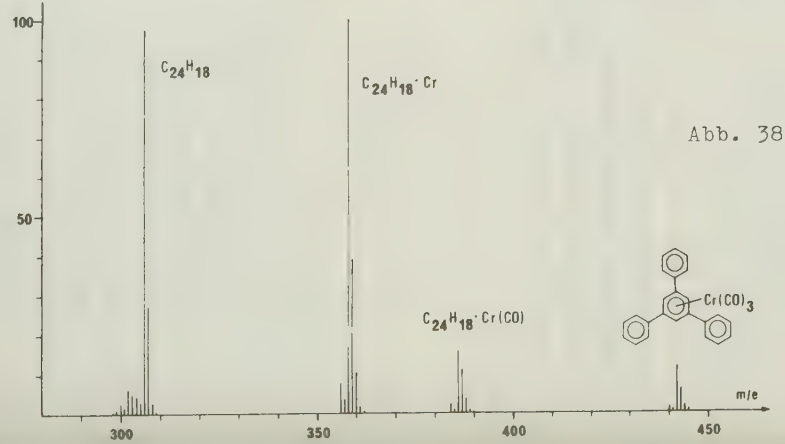


Abb. 38

Massenspektren der Verbindungen

$C_{24}H_{18}$ (70 eV, 100°C)

und

$C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$ (70 eV, 65°C)

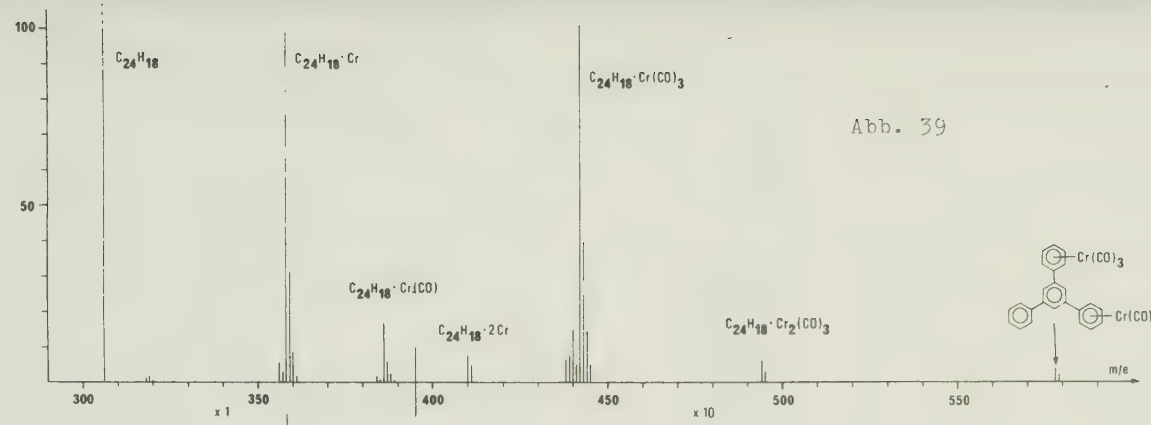


Abb. 39

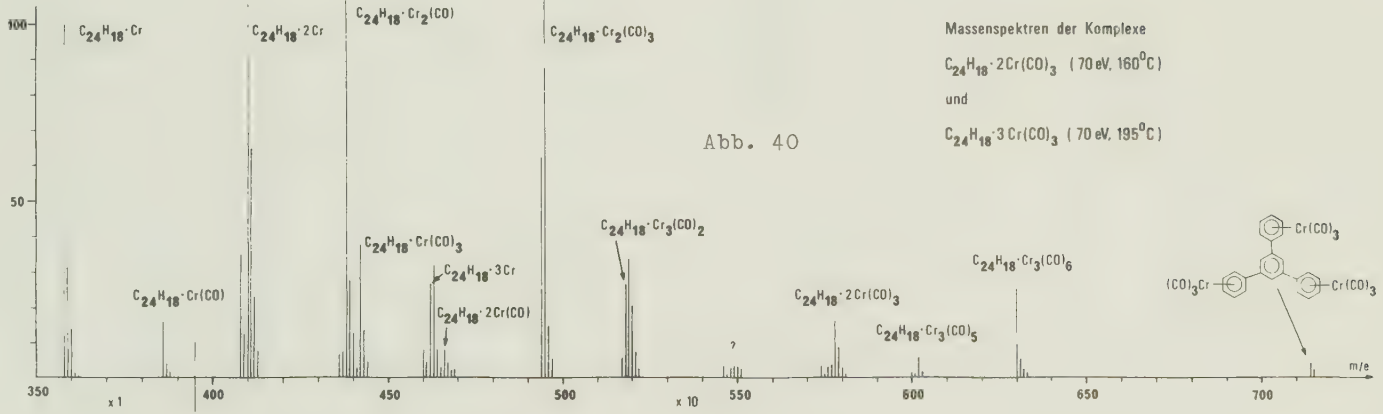


Abb. 40

Massenspektren der Komplexe

$C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$ (70 eV, 160°C)

und

$C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$ (70 eV, 195°C)

C. Spektroskopische Untersuchungen im sichtbaren und im ultravioletten Bereich

Die im sichtbaren und ultravioletten Bereich erfolgenden Absorptionen von Molekülen rühren von Elektronenübergängen zwischen dem Grundzustand und energiereicheren Anregungszuständen her. Die Absorptionswellenzahlen sind deswegen ein Maß für die Energiedifferenz zwischen diesen Energiezuständen. Eine Berechnung ist nur bei sehr einfachen Molekülen möglich, in den meisten Fällen ist man auf eine experimentelle Bestimmung angewiesen. Die im sichtbaren Bereich (12.500 - 25.000 cm^{-1}) erfolgenden Elektronenübergänge erfordern Anregungsenergien von 35 - 70 kcal/Mol, im 'nahen UV' (25.000 - 50.000 cm^{-1}) von 70 - 140 kcal/Mol.

Außer der Lage der Absorptionsbanden sind vor allem die außerordentlich unterschiedlichen Absorptionsintensitäten von großer Bedeutung. Sie sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der die Übergänge erfolgen. Zur Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektrischen Feld des Lichtes ist bei der Anregung eine Änderung der Ladungsverteilung erforderlich. Dem Quadrat des sogenannten Übergangsmomentes ist die Absorptionsintensität direkt proportional. Bei 'verbotenen' Übergängen (in Zustände gleicher Symmetrie, gleicher Ladungsverteilung) sind die Übergangsmomente sehr klein ($\varepsilon_{max} < 10^3$); bei den 'erlaubten' dagegen findet man intensive Absorptionen ($\varepsilon_{max} \sim 10^4 - 10^5$). Übergangsverbote können nur durch gleichzeitige Beteiligung von Atom- oder Molekülschwingungen, die die Symmetrie der Ladungsverteilung stören, durchbrochen werden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Metallcarbonylkomplexe wurden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich vermessen. Als Gerät diente das selbstregistrierende Zweistrahlphotometer Unicam SP. 800 von Leitz. Der Fehler bei der Ermittlung der Absorptionsmaxima beträgt etwa ± 150 cm^{-1}, bei der Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten in den meisten Fällen ± 10 Prozent. Da die Substanzen zum größten Teil in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur unzureichend löslich sind, wurde Benzol verwendet; Tetrahydrofuran war ungeeignet, da sich viele Komplexe innerhalb sehr kurzer Zeit in diesem Lösungsmittel zersetzen und daher eine hinreichend genaue Bestimmung von ε_{max} nicht ermöglichte.

Über Absorptionsspektren von Metallcarbonylkomplexen ist bisher nur sehr wenig bekannt [86-90]. Am besten untersucht sind die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe, während für substituierte Komplexe nur wenig und unzureichendes Vergleichsmaterial vorliegt. Eine eindeutige Interpretation des im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Materials scheint deswegen nicht möglich.
Es soll und kann hier nicht der Versuch gemacht werden, die einzelnen Banden und Effekte eindeutig zuzuordnen. In der Literatur bestehen z.B. auch in Bezug auf Zuordnung der Absorptionsbanden des Benzol-chrom-tricarbonyls unterschiedliche Ansichten [91-93].
Im Rahmen dieser Arbeit kann daher ebenfalls nur deskriptiv auf die Spektren eingegangen und die wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungstypen aufgezeigt werden.
In Tab. 25 S. 87 sind die Absorptionsmaxima, sowie die molaren Extinktionskoeffizienten der dargestellten Komplexe zusammengefaßt. Die Abb. 41-47 S. 88 - 94 zeigen die Spektren.

Im folgenden werden die dargestellten Verbindungsklassen getrennt abgehandelt. Bei diesen Komplexen können eine Vielzahl von Elektronenübergängen auftreten, die sich zum Teil überdecken.

1) d-d-Übergänge am zentralen Metallatom,
2) charge-transfer-Übergänge vom Metall zu den Carbonylliganden,
3) charge-transfer-Übergänge vom Metall zum aromatischen Liganden,
4) $\pi - \pi^*$ -Übergänge im aromatischen Liganden und
5) $n - \pi^*$ -Übergänge vom freien Elektronenpaar am Heteroatom in den aromatischen Ring.

In den Absorptionsspektren der reinen Metallcarbonyle $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) findet man eine starke Bande bei ν_{max} = 35.000 cm^{-1} (ε_1 =15.000), die eine Schulter bei ν=31.700 cm^{-1} (ε = 2.900) besitzt [90]. Dabei handelt es sich um einen charge-transfer-Übergang M→CO sowie einen spinerlaubten d-d-Übergang am zentralen Metallatom.

Benzol zeigt drei Absorptionen bei 39.000 cm^{-1} (ε = 223), 50.000 cm^{-1} (ε = 4.460) und 55.500 cm^{-1} (ε =100.000) [94-96]. Diese werden zwei verbotenen und einem erlaubten $\pi-\pi^*$-Übergang zugeordnet und als α-, p- und β-Banden bezeichnet [97].
Beim heterocyclischen Pyridin ändert sich die Lage der α-Bande kaum (ν_{max} = 39.060 cm^{-1}), jedoch nimmt ihre Intensität stark zu (ε = 1.820).

Der elektronegativere Stickstoff bewirkt eine unsymmetrische π-Elektronenverteilung, dadurch wird das Übergangsmoment größer. Der n- π^*-Übergang eines Elektrons des freien Elektronenpaares wird nicht beobachtet; wahrscheinlich wird er von der sehr intensiven $\pi-\pi^*$-Bande überdeckt [98].

Im Diphenyl bewirkt die Vergrößerung des mesomeren Systems eine stark bathochrome Verschiebung der p-Bande. Sie wird bei 39.750 cm^{-1} (ε = 18.300) gefunden [99] und überdeckt, wie auch sonst bei Benzolderivaten mit stark wirksamen Substituenten, die schwache längstwellige Bande.

Die analoge Absorption dürfte beim 4-Phenylpyridin bei 35.100 cm^{-1} (ε = 1.700) liegen. Die Verschiebung zu längeren Wellen gegenüber dem Diphenyl könnte ein Lösungsmitteleffekt sein, da letzteres in einem unpolaren Lösungsmittel, 4-Phenylpyridin aus Zweckmäßigkeitsgründen jedoch in Benzol vermessen wurde (s.o.). Im Benzol wie auch beim unsubstituierten Pyridin liegt die p-Bande bei 50.000 cm^{-1}, ist also in gewissem Sinne systemunabhängig.

Dem m-Terphenyl (ν_{max} = 39.750 cm^{-1}, ε = 44.000) [100] analog ist das 2.6-Diphenylpyridin, für das zwei getrennte Absorptionsbanden bei 34.400 cm^{-1} (ε_1 = 9.500) und 32.900 cm^{-1} (ε_2 = 9.800) beobachtet werden. Da durch die m-Verknüpfung das mesomere System nicht vergrößert wird - es erstreckt sich jeweils über zwei Ringe - ist eine Verschiebung der p-Bande nach längeren Wellen auch nicht zu erwarten. Stark erhöht ist jedoch ihre Intensität, da bei drei Ringen das 'optische Zielgebiet' vergrößert ist. Eine Zuordnung der Bande bei 32.900 cm^{-1} scheint zweifelsfrei nicht möglich, jedoch muß der Ursprung wahrscheinlich in einem $\pi-\pi^*$-Übergang gesucht werden. Interessanterweise zeigt 2-Phenylpyridin ebenfalls zwei Absorptionsmaxima (ν_1 = 40.730, ε_1 = 12.700; ν_2 = 36.300, ε_2 = 11.300), 3-Phenylpyridin ein Maximum mit Schulter auf der langwelligen Seite (ν_1 = 40.650 cm^{-1}, ε_1 = 17.200; ν_2 = 36.360 cm^{-1}, ε_2 = 10.000) und 4-Phenylpyridin dagegen nur eine Bande (ν = 38.910 cm^{-1}, ε = 16.000) [101]. Die langwellige Bande scheint also ursächlich mit dem zum Heteroatom o-ständigen Phenylsubstituenten zusammenzuhängen. Offensichtlich handelt es sich hier auch um einen Elektronenübergang zwischen dem Grund- und einem Anregungszustand des gesamten Moleküls, und nicht des zentralen Heterocyclus.

Das Auftreten zweier getrennter Banden im UV-Spektrum wird auch beim 2.4.6-Triphenylpyridin beobachtet (ν_1 = 34.750 cm^{-1}, ε_1 = 10.000; ν_2 = 31.800 cm^{-1}, ε_2 = 8.200). Die Intensitätsverhältnisse liegen jedoch umgekehrt wie beim 2.6-Diphenylpyridin. Das ist verständlich, da sich hier bei ca. 35.000 cm^{-1} drei Übergänge überlagern; einer, der dem p-Phenyl- und zwei, die je einem o-Phenylpyridinsystem zuzuschreiben sind.

Vom Spektrum des Triphenylpyridins deutlich unterschieden ist das des 2.4.6-Triphenylphosphorins mit einer starken Absorption bei ν_1 = 34.400 cm^{-1} (ε_1 = 31.850). Die zweite Bande wird nur als schwer zu bestimmende Schulter bei ν_2 = 32.200 cm^{-1} (ε_2 = 18.500) gefunden. Bemerkenswert ist die starke Intensitätserhöhung der Banden gegenüber dem homologen Pyridinsystem. Offensichtlich bewirkt das elektronegativere Stickstoffatom die Aufspaltung in zwei Banden, der Phosphor eine Vergrößerung der Übergangsmomente. Größere energetische Unterschiede zwischen dem HOMO und dem LUMO dieser beiden Verbindungen scheinen nicht aufzutreten, da die Lage der Banden fast identisch ist. Da es sich hierbei jedoch um Energiedifferenzen handelt, ist damit nicht ausgeschlossen, daß π und π^* z.B. beim Phosphorin tiefer liegen.

1.3.5-Triphenylbenzol zeigt ein ähnliches Spektrum wie das entsprechende Phosphorin; eine Absorption (ν_1 = 34.650 cm^{-1}, ε_1 = 3.100) mit einer schwachen Schulter (ν_2 = 32.600 cm^{-1}, ε_2 = 650). Im Vergleich zu den entsprechenden N- und P-Verbindungen sind die molaren Extinktionskoeffizienten und damit die Übergangsmomente beim Triphenylbenzol weit geringer.

Obwohl eine Zuordnung der Absorptionen bei den freien Liganden ohne ausführliche MO-Berechnungen nur schwer möglich ist und vor allem die erhaltenen Extinktionskoeffizienten, die nur qualitativen Wert haben, stark gegenüber Literaturangaben (Lösungsmittel meist Cyclohexan, Chloroform und Methanol) differieren, unterscheiden sich die UV-Spektren der dargestellten Komplexe charakteristisch. Daher sind die Untersuchungen im sichtbaren Bereich und im 'nahen UV' ein geeignetes Hilfsmittel zur Identifizierung der Komplexe.

In den Spektren der σ-Metallpentacarbonyle des 4-Phenylpyridins und des 2.4.6-Triphenylphosphorins findet man zwei Banden, deren Lage vom Metall weitgehend unabhängig ist. Die langwellige Absorption im Bereich von 24.500 - 25.500 cm^{-1} kann eindeutig einem d-d-Übergang*) im Metall zugeordnet werden [102]. Sie ist für die Farbe der Verbindungen verantwortlich und liegt für das Pyridinsystem bei etwas höheren Wellenzahlen. Die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten freien Orbital muß bei diesen Komplexen größer sein.

Die Lage der intensiven Absorption bei 34.100 - 35.100 cm^{-1} ist gegenüber der des freien Liganden praktisch unverändert. Eine Zuordnung ist zweifelsfrei nicht möglich. Es kann sich hierbei um einen charge-transfer-Übergang vom Metall zu den Carbonylliganden M→CO handeln [90)93)], oder aber auch um einen π - π*-Übergang im aromatischen System, das ja durch die Komplexbildung kaum gestört wird. Wahrscheinlich überlagern sich hier zwei Effekte. Interessant ist die Vergrößerung der Intensität dieser Bande bei den 4-Phenylpyridinverbindungen gegenüber dem freien Liganden. Durch die Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird dessen Elektronegativität erhöht, die Elektronendichteverteilung im heteroaromatischen Ring unsymmetrischer, das Übergangsmoment größer. Aus dem gleichen Grund erhält man auch eine erhebliche Intensitätszunahme beim Übergang vom Pyridin zum Pyridin-N-oxyd [103].

Die molare Extinktion dieser Bande ist bei den Phosphorinkomplexen geringer als beim freien Liganden. Daraus läßt sich schließen, daß die Elektronenverteilung im phosphorhaltigen Ring nach der Blockierung des freien Elektronenpaares symmetrischer wird.

Diesen Spektren sehr ähnlich sind die der σ-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall-tetracarbonyle. Die breite Absorption um 34.500 cm^{-1} hat ihren Ursprung in einem charge-transfer-Übergang M→CO oder einem π - π*-Übergang in den aromatischen Systemen. Im sichtbaren Bereich tritt jetzt jedoch neben der Bande bei 25.000 cm^{-1} eine weitere bei 22.300 cm^{-1} auf. d-d-Übergänge*) in zwei nahe beieinanderliegende unbesetzte Orbitale dürften die Ursache sein. Durch die Einführung eines weiteren Phosphorinmoleküls wird das Ligandenfeld des Zentralatoms wesentlich beeinflußt.

*) s. S. 86

Die molaren Extinktionskoeffizienten dieser Banden sind sehr ungenau. Die Komplexe zersetzen sich bereits bei der Messung in Benzol merklich, in Tetrahydrofuran innerhalb kurzer Zeit vollständig.

Das charakteristische Merkmal in den Spektren der π-Phosphorinkomplexe ist das Auftreten einer dritten Absorption bei 28.000 cm^{-1} neben dem d-d-Übergang*) bei 23.300 cm^{-1} und den sich überlagernden M→CO- und $\pi - \pi^*$-Übergängen bei 35.000 cm^{-1}. Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine Ladungsübertragung vom zentralen Metallatom in den π-komplexgebundenen aromatischen Heterocyclus. Für das Benzol-chrom-tricarbonyl wird die entsprechende Absorption bei 31.220 cm^{-1} gefunden [104].

Die Bande bei 28.000 cm^{-1}, die einem charge-transfer-Übergang zuzuordnen ist, wird auch im UV-Spektrum des 1.3.5-Triphenylbenzol-chrom-tricarbonyls beobachtet. In diesem Komplex ist das Metallatom ebenfalls an den zentralen Ring gebunden, wie auf Grund ^{1}H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (vgl. S. 72).

Etwas anders sehen die Spektren aus, wenn die Metallatome nicht wie in den bisher besprochenen Chromtricarbonylen an den zentralen, sondern an die peripheren Ringe im 2.6-Diphenylpyridin, 2.4.6-Triphenylpyridin und 1.3.5-Triphenylbenzol gebunden sind. In allen Fällen werden die d-d-Übergänge*) am Zentralatom wieder im sichtbaren Bereich bei 23.800 - 24.600 cm^{-1} beobachtet. Auch die sich überlagernden Banden der M→CO- und $\pi - \pi^*$-Übergänge sind mit ca. 35.000 cm^{-1} praktisch unverändert. Der charge-transfer-Übergang vom Metall zum π-gebundenen Ring wird jetzt aber um 30.000 cm^{-1} gefunden, also gegenüber den oben besprochenen Metallkomplexen um 2.000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Durch die Phenylsubstituenten wird anscheinend die Energie des 1. Anregungszustandes im Ring-Metall-System gesenkt.
Die Intensität aller Banden steigt mit zunehmender Anzahl Metallatome im Molekül, was wiederum auf eine Summierung der einzelnen Übergangsmomente zurückzuführen ist.

*) s. S. 86

Zusammenfassend kann man die Elektronen-Spektren der dargestellten Komplexe in drei Bereiche einteilen.

1) Alle Verbindungen zeigen Absorptionen um 24.000 - 25.000 cm^{-1}, die d-d-Übergängen am Metall zuzuordnen sind.*)

2) Allen Komplexen gemeinsam sind die M→CO- und/oder $\pi - \pi^*$ - Übergänge im aromatischen System bei 34.500 - 35.000 cm^{-1}.

3) Darüberhinaus besitzen die π -Komplexe einen charge-transfer-Übergang vom Metall zum Ring, der bei den am zentrischen Ring gebundenen Metallatomen bei 28.000 cm^{-1}, im Falle einer peripheren Komplexbildung bei 30.000 cm^{-1} liegt.

*) Die hier durchgeführte Zuordnung der Absorptionen bei 24.000 - 25.000 cm^{-1} als d-d-Übergänge am Zentralatom wurde in Anlehnung an Literaturangaben getroffen [102]. Die molaren Extinktionen (s. Tab. 25, S. 87) sind jedoch für d-d-Übergänge, die symmetrieverboten sind, um eine Zehnerpotenz zu groß, so daß diese Interpretation fraglich ist. Es ist aus diesem Grunde wahrscheinlicher, daß es sich hierbei auch um charge-transfer-Banden M → CO handelt.

Tab. 25

UV-Absorptionen und molare Extinktionen aller dargestellten Komplexe; (Lösungsmittel Benzol)

Verbindung	ν_{max} (cm^{-1}) (ε in Klammern)		
$PC_{23}H_{17}$	34.400 (31.850)	32.200 (18.500)	
$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_5$	34.350 (20.950)		24.600 (15.750)
$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_5$	33.700 (22.600)	31.200 (14.300)	24.850 (23.200)
$PC_{23}H_{17}\cdot W(CO)_5$	34.100 (19.950)	30.500 (11.300)	25.200 (19.300) 24.500 (19.700)
$(PC_{23}H_{17})_2Cr(CO)_4$	34.500 (42.900)	32.300 (31.900)	24.200 (11.600) 22.300 (12.200
$(PC_{23}H_{17})_2Mo(CO)_4$	34.550 (43.050)	32.600 (35.800)	25.000 (19.700) 22.600 (21.000)
$(PC_{23}H_{17})_2W(CO)_4$	34.000 (39.400)		24.950 (22.400) 22.000 (19.800)
$PC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$	34.950 (21.150)	27.700 (14.300)	23.000 (3.000)
$PC_{23}H_{17}\cdot Mo(CO)_3$	35.000 (19.200)	28.100 (18.000)	23.550 (2.100)
$NC_{11}H_9$	35.050 (1.700)		
$NC_{11}H_9\cdot Cr(CO)_5$	35.000 (12.400)		25.000 (8.000)
$NC_{11}H_9\cdot Mo(CO)_5$	34.900 (10.600)		25.750 (8.650)
$NC_{11}H_9\cdot W(CO)_5$	35.100 (11.800)		25.500 (10.100)
$NC_{17}H_{13}$	34.400 (9.500)	32.900 (9.800)	
$NC_{17}H_{13}\cdot Cr(CO)_3$	34.900 (12.700)	30.250 (11.650)	24.200 (2.800)
$NC_{17}H_{13}\cdot 2Cr(CO)_3$	35.150 (11.950)	30.000 (17.800)	24.000 (5.400)
$NC_{23}H_{17}$	34.750 (10.000)	31.800 (8.200)	
$NC_{23}H_{17}\cdot Cr(CO)_3$	35.000 (14.900)	30.200 (12.100)	24.250 (3.200)
$NC_{23}H_{17}\cdot 2Cr(CO)_3$	35.000 (16.300)	30.000 (18.300)	23.850 (6.100)
$NC_{23}H_{17}\cdot 3Cr(CO)_3$	34.900 (20.900)	30.050 (22.500)	23.800 (8.200)
$C_{24}H_{18}$	34.650 (3.100)	32.600 (650)	
$C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$	35.250 (7.250)	28.000 (4.800)	
$C_{24}H_{18}\cdot 2Cr(CO)_3$	35.200 (10.850)	30.300 (14.300)	24.500 (3.000)
$C_{24}H_{18}\cdot 3Cr(CO)_3$	35.200 (13.000)	30.200 (28.100)	24.600 (6.400)
$Cr(CO)_6$ [90]	35.700 (13.100)	31.550 (2.670)	
$Mo(CO)_6$	34.600 (16.800)	31.950 (2.820)	
$W(CO)_6$	34.650 (17.600)	31.850 (3.250)	

Abb. 41
UV-Spektren

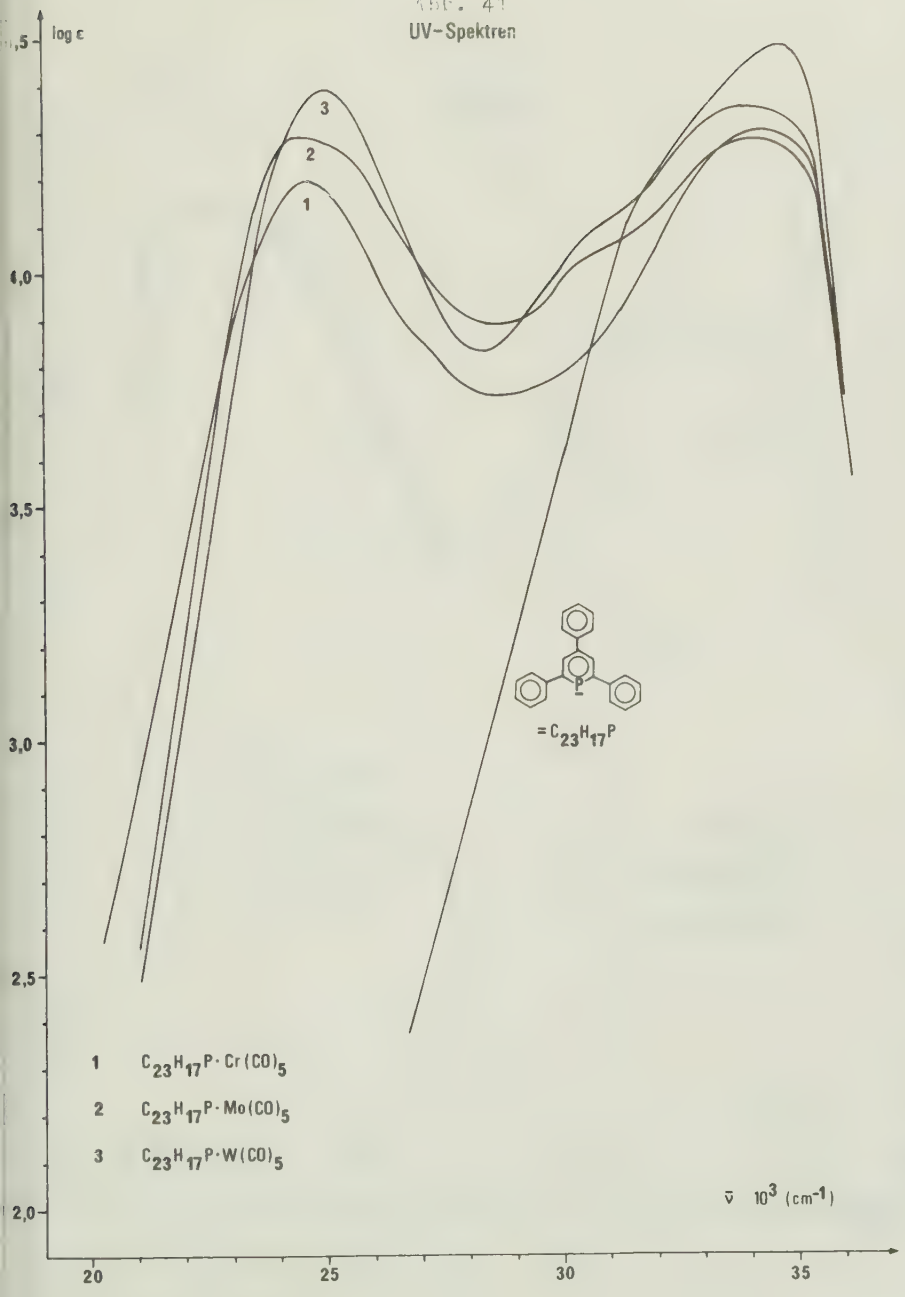


Abb. 42

UV-Spektren

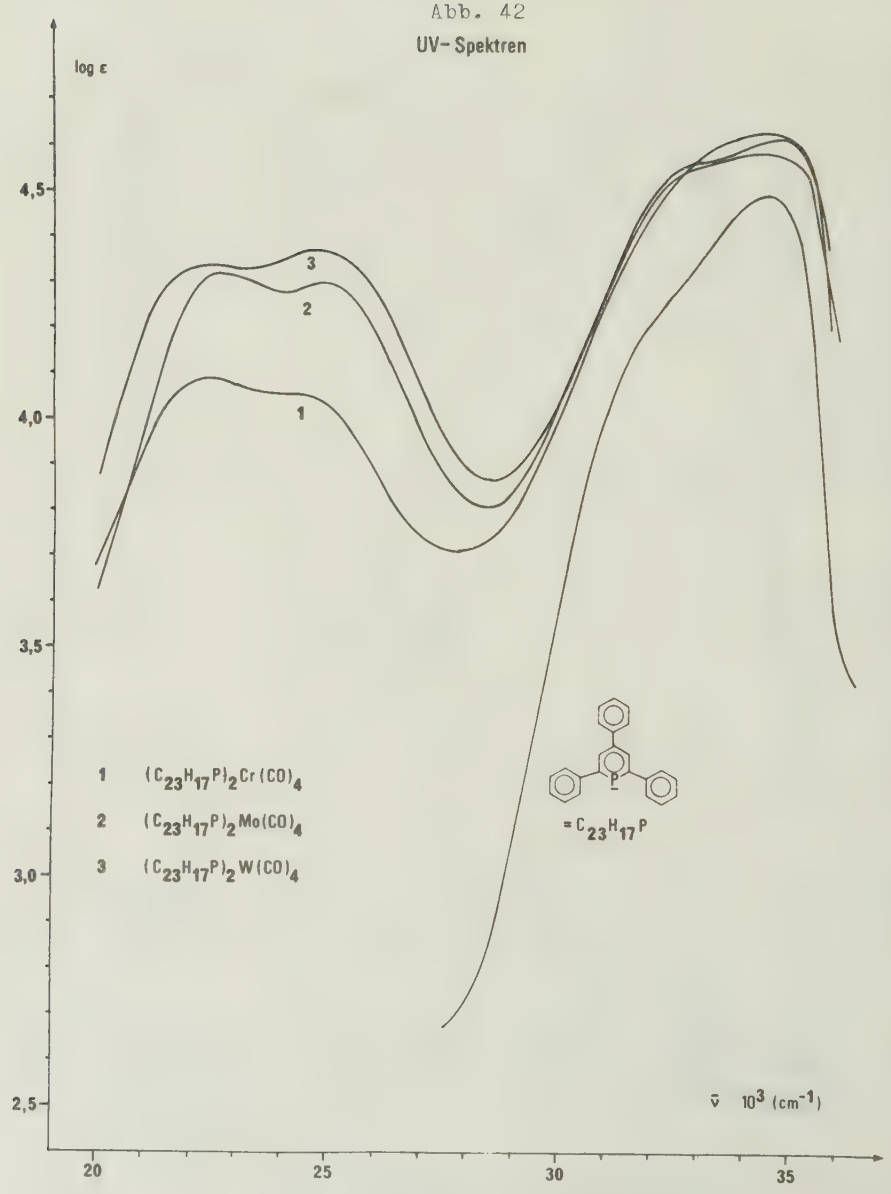


Abb. 43

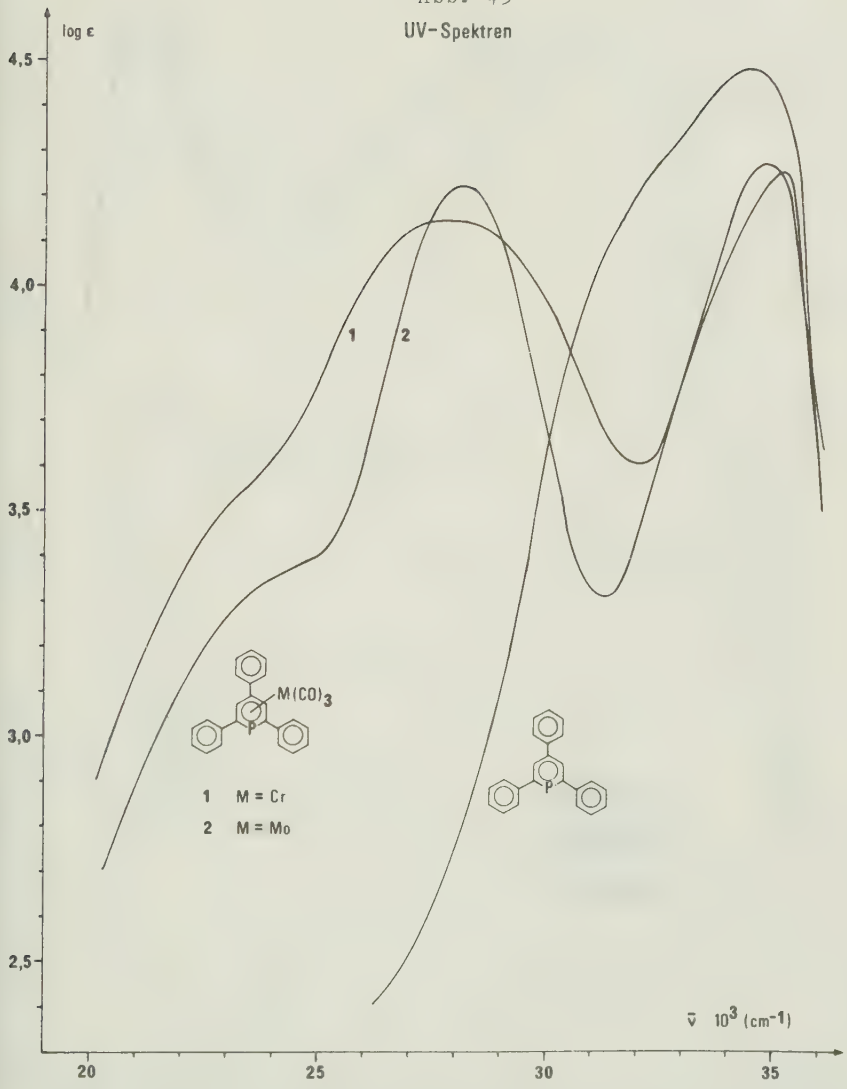

log ε
UV-Spektren
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
1
2
M(CO)3
P
1 M = Cr
2 M = Mo
ṽ 10³ (cm⁻¹)
20
25
30
35

Abb. 44

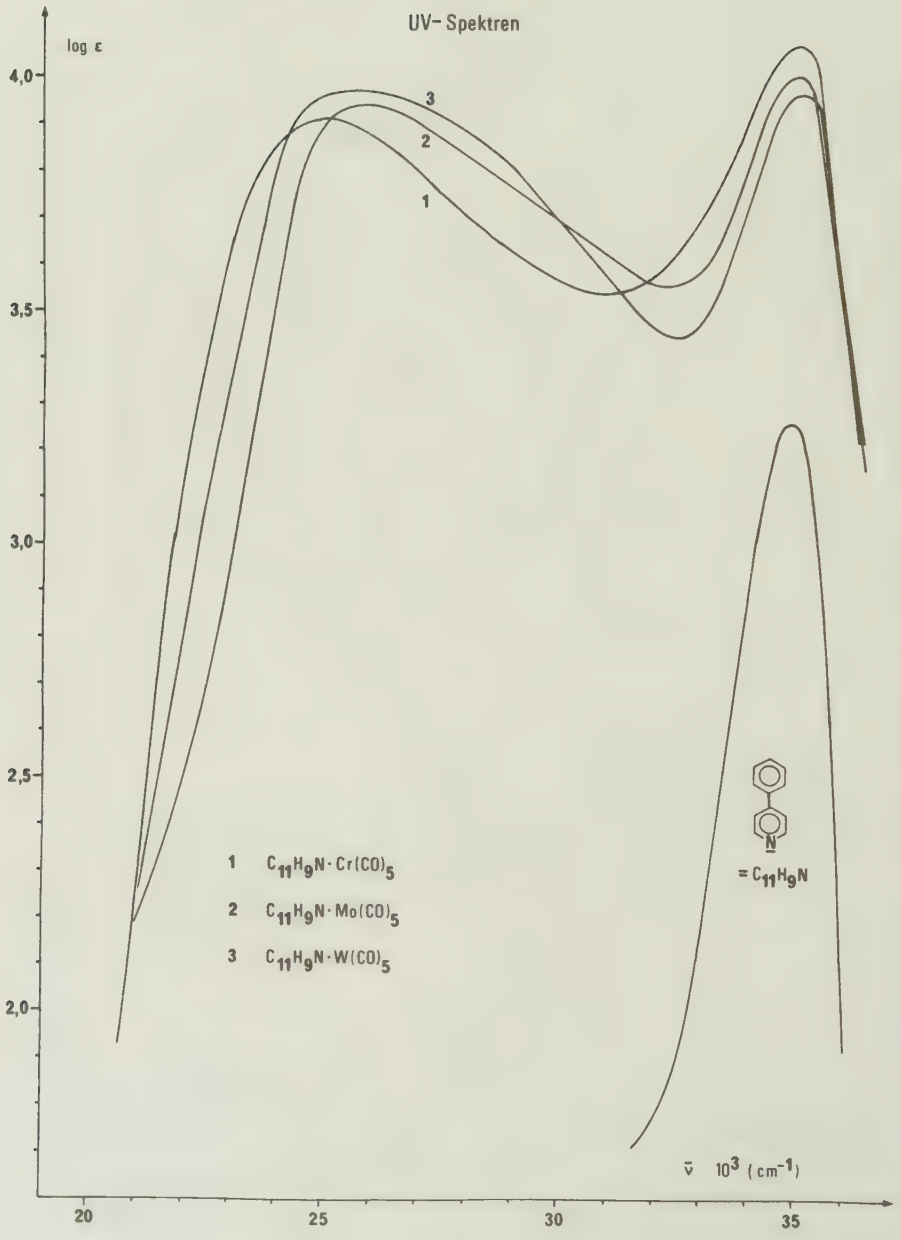
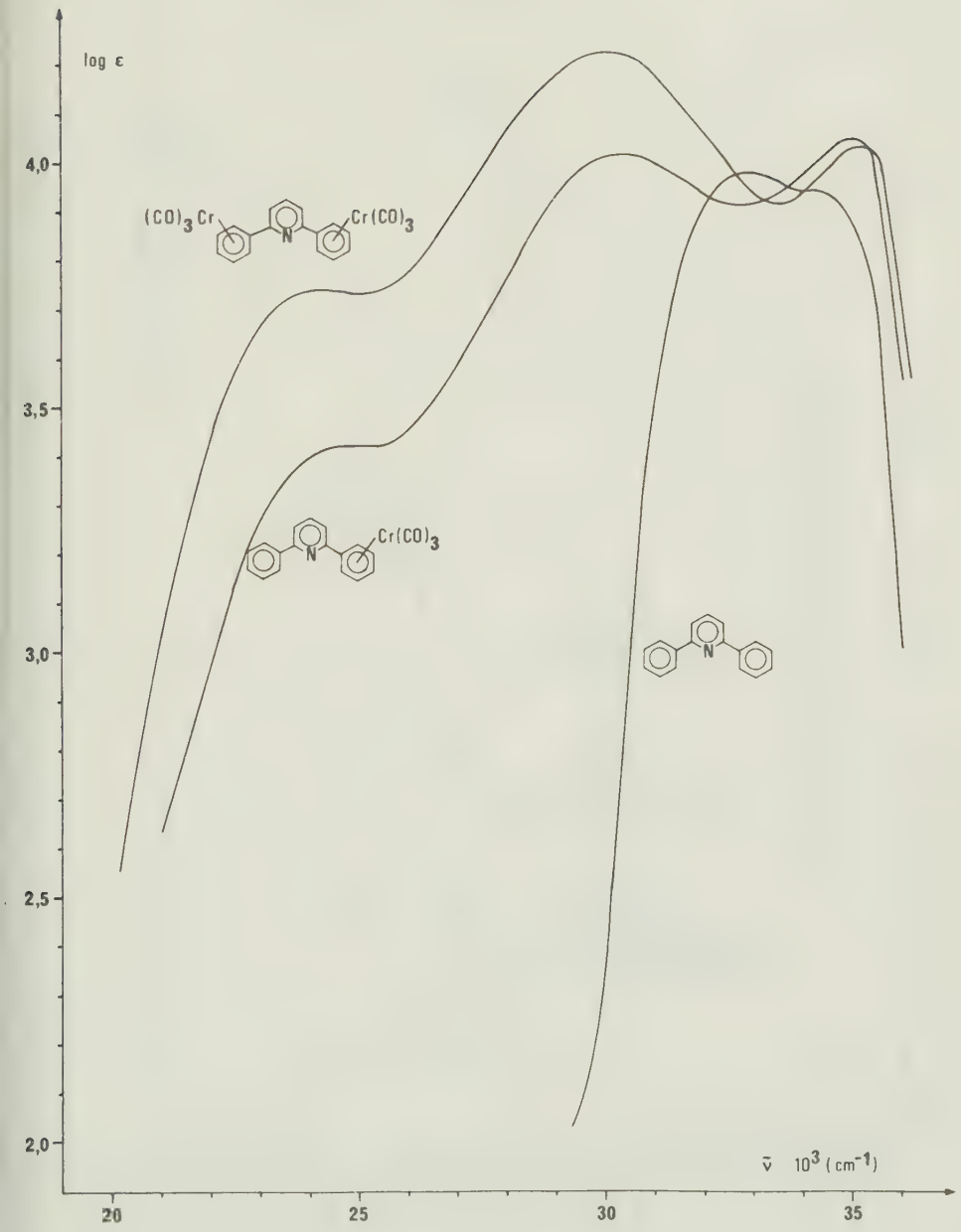

UV- Spektren
log ε
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
3
2
1
1 $C_{11}H_9N \cdot Cr(CO)_5$
2 $C_{11}H_9N \cdot Mo(CO)_5$
3 $C_{11}H_9N \cdot W(CO)_5$
= $C_{11}H_9N$
$\bar{\nu}$ 10^3 (cm^{-1})
20
25
30
35

Abb. 4[illegible] UV-Spektren



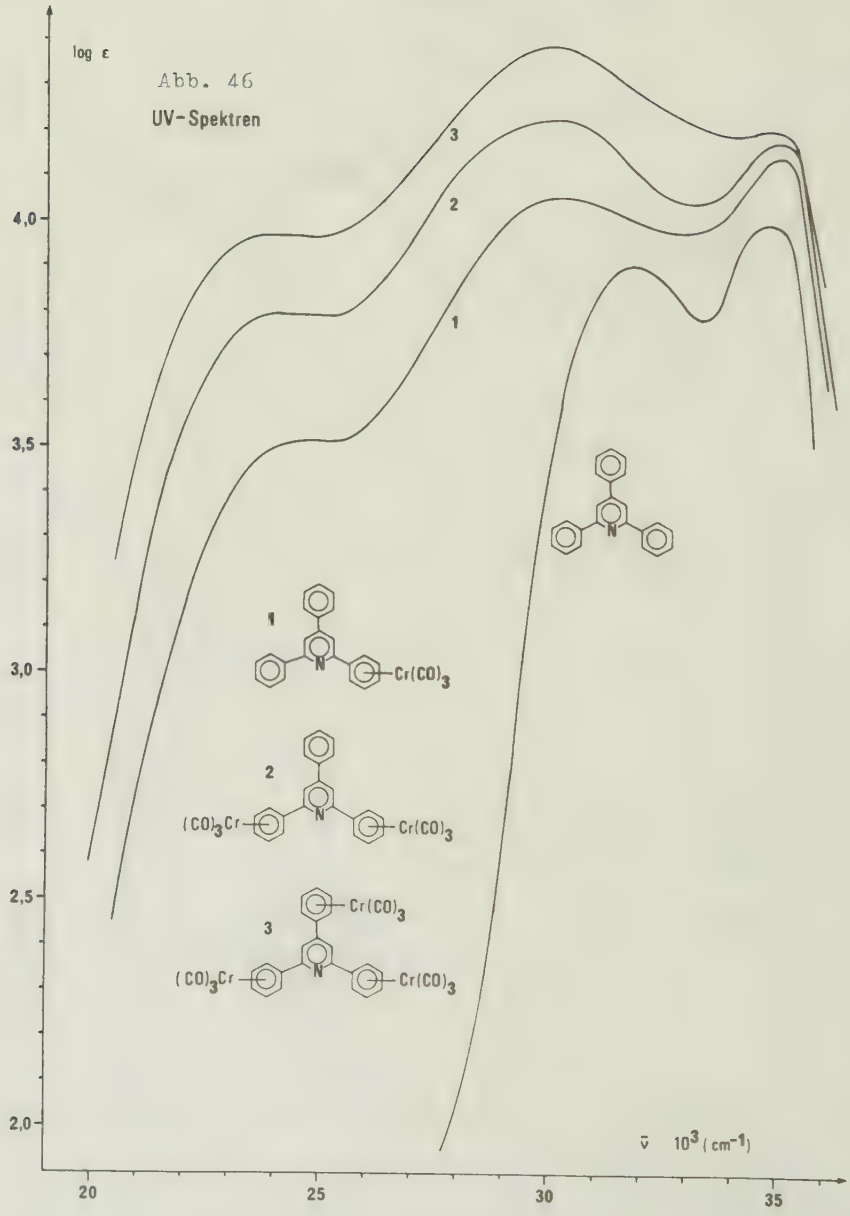
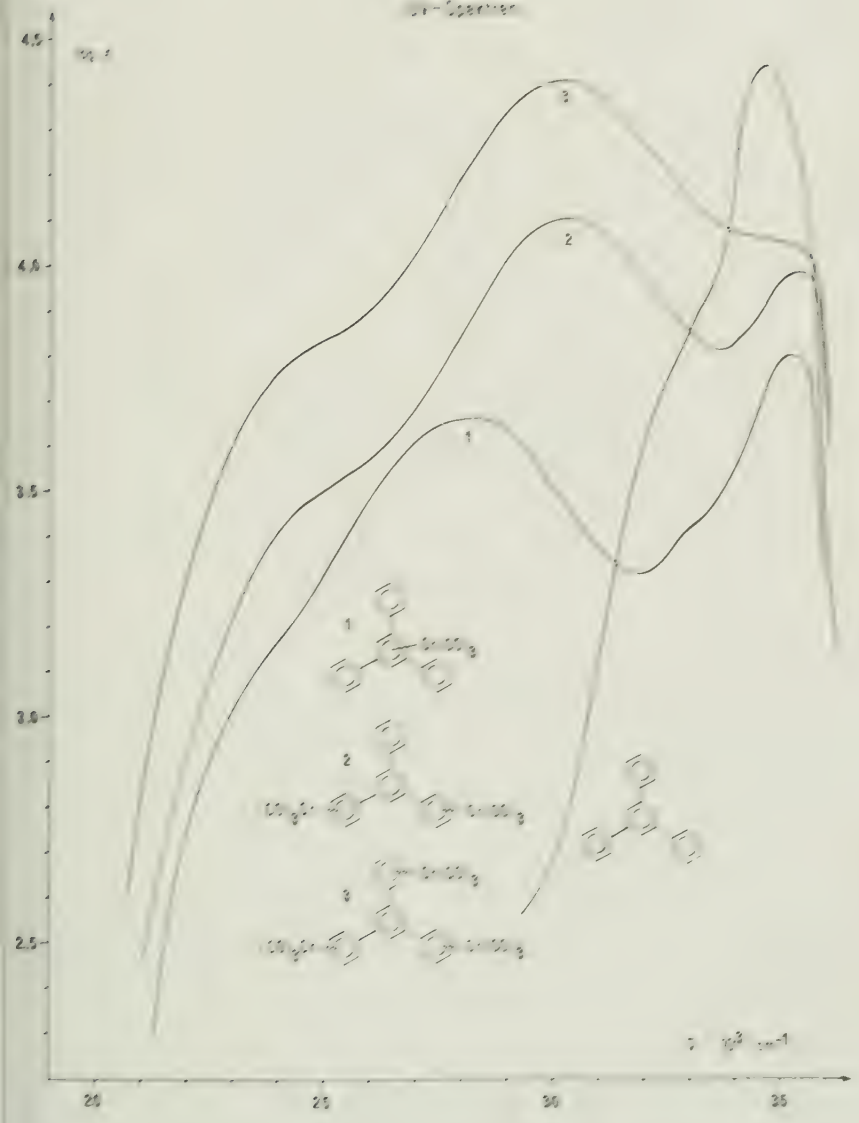


Abb. 46

UV-Spektren


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
1
2
3
20
25
30
35

D. Beschreibung der Versuche

I. Apparative Hilfsmittel

Wegen der Luftempfindlichkeit fast aller Substanzen (vor allem in Lösung) wurde mit nachgereinigtem und über KOH/P_2O_5 getrocknetem Stickstoff als Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Die Apparaturen bestanden zumeist aus Stickstoffkolben (50-250 ml), versehen mit einem Rückflußkühler und einem Stickstoffüberleitungsrohr.
Für UV-Bestrahlungen stand eine Quecksilberhochdrucklampe Q 150 der Firma Hanau zur Verfügung.
Zum Klären der Lösungen und Isolieren der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden Umkehrfritten (D3) benutzt.Das Einengen der Lösungen und Trocknen der Substanzen geschah mit Hilfe einer Ölpumpe (10^{-3} Torr). Die Substanzen wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

II. Lösungsmittel

Alle benötigten Lösungsmittel, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Toluol, Di-n-butyläther, Cyclohexan und Pentan, wurden vor Gebrauch sorgfältig mit Stickstoff gesättigt, über Dri-Na (Na/Pb-Legierung) getrocknet und destilliert, Acetonitril und Chloroform über Phosphorpentoxyd.

III. Analysenmethoden

1) Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff

Die C/H/N-Werte wurden durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Anorganisch-Chemischen Institutes der Universität München bestimmt.

2) Phosphor, Sauerstoff, Molybdän

Diese Bestimmungen wurden von der Firma Dr.F.Pascher, Bonn, durchgeführt.

3) Chrom

Zum Teil wurde auch Chrom von der Firma Dr.F.Pascher, Bonn, bestimmt, teils -nach Aufschluß der Substanzen mit H_2O_2/H_2SO_4- jodometrisch titriert.

4) Spektren

a) Infrarotspektren

Modell 21 von Perkin Elmer. Im Bereich der CO-Schwingungen (1800-2100 cm^{-1}) wurden die Substanzen in Lösung vermessen, sonst in KBr eingebettet oder in Nujol verrieben.

b) ^{1}H-NMR-Spektren

Modell A 60 von Varian; Meßfrequenz 60 MHz; TMS als interner Standard.

c) ^{31}P-NMR-Spektren

Modell HA 100 von Varian; Meßfrequenz 40,5 MHz; 85proz. H_3PO_4 als externer Standard.

d) UV-Spektren

Modell Unicam SP. 800 von Leitz; Vergleichsstrahlphotometer. Die Substanzen wurden in Benzol vermessen.

e) Massenspektren

Modell CH 7 von Varian. Die Proben wurden mit der Schubstange direkt in die Ionenquelle eingeführt.

IV. Ausgangsverbindungen

1) Metallcarbonyle, 4-Phenylpyridin, 1.3.5-Triphenylbenzol

Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl wurden von der Firma Pressure Chemical Co. bezogen, 4-Phenylpyridin von der Firma EGA-Chemie KG sowie 1.3.5-Triphenylbenzol von Fluka. Trimethylolphosphin spendeten die Farbwerke Hoechst.

2) 2.4.6-Triphenylphosphorin[13]

Die von G. M ä r k l gegebene Vorschrift wurde leicht abgewandelt.

10,6 g 2.4.6-Triphenylpyrylliumtetrachloroferrat(III)[105] (23,1 mMol) und 3,6 g Trimethylolphosphin (28,9 mMol) werden in 30 ml Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man gießt die grünschwarze Lösung auf Eis und reibt das erhaltene Öl mit wenig Aceton an.
Das gelbliche Festprodukt wird abgesaugt und aus $CHCl_3/C_2H_5OH$ umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 600-800 mg (ca. 10% d.Th.). Fp. 169-171°C (Lit.: 172-73°C)

3) 2.4.6-Triphenylpyridin[106]

In eine Lösung von 5 g 2.4.6-Triphenylpyrylliumtetrachloroferrat(III)[105] in 100 ml Äthanol wird 1 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß ein trockener Strom von Ammoniak eingeleitet und gleichzeitig die Lösung am Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit ca. 10 ml Wasser und filtriert heiß vom ausgefallenen $Fe(OH)_3$ ab. Aus der heißen Lösung kristallisiert nach Zugabe von weiteren 50 ml Wasser das Produkt in langen weißen Nadeln. Aus dem $Fe(OH)_3$-Rückstand kann durch Extraktion mit $CHCl_3$ noch weitere Substanz erhalten werden. Es wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 1,9 g (62,3% d.Th.) Fp. 134-36°C (Lit.: 138°C)

4) 2.6-Diphenylpyridin[107)]

50 g Zimtaldehyd und 45 g Acetophenon werden in 200 g Alkohol gelöst und mit 20 g 10proz. Natronlauge versetzt. Die Mischung nimmt zunächst eine rotbraune Farbe an und nach einer halben Stunde beginnt die Kristallausscheidung. Nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit von mehreren Zentimeter langen, goldgelben, spießigen Nadeln durchsetzt. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 102-03°C.

Zur Überführung des Ketons in das Oxim löst man 20 Teile desselben in so viel Alkohol, als zur Lösung erforderlich ist, setzt 10 Teile Hydroxylammoniumchlorid hinzu und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Versetzt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheidet sich das Oxim nach kurzer Zeit als Kristallbrei ab. Die Verbindung ist in heißem Alkohol sehr leicht löslich und fällt beim Erkalten in nahezu farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 131°C aus.
Wird das Oxim in einem Verbrennungsrohr erhitzt, so geht die Reaktion, wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, durch die ganze Masse auf einmal vor sich. Es sammelt sich in der Vorlage eine durch dunkle Produkte stark verunreinigte, beim Erkalten erstarrende Base, welche aus der durch Ausschütteln mit Äther gereinigten salzsauren Lösung durch Natronlauge als krümelige Masse abgeschieden wird.

Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt das dargestellte 2.6-Diphenylpyridin scharf bei 81°C. Man erhält es als mehrere Zentimeter lange, in ganz reinem Zustand schneeweiße Nadeln mit etwa 30proz. Ausbeute.

5) Mesitylen-molybdän(0)-tricarbonyl[108)]

Molybdänhexacarbonyl wird in Mesitylen 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfritten entfernt man das Lösungsmittel und überschüssiges $Mo(CO)_6$ im Vakuum. Die gelblich grüne Verbindung kann aus CH_2Cl_2/C_6H_{12} umgefällt werden.
Ausbeute ca. 30% d.Th.

6) Bicyclo(2.2.1)heptadien-metall(0)-tetracarbonyle[109)]
(M = Cr, Mo)

Metallhexacarbonyl und Bicyclo(2.2.1)heptadien (Norbornadien) (Molverhältnis 1:4) werden in Methylcyclohexan oder i-Oktan unter Rückfluß erhitzt (Cr: 40 Stdn., Mo: 16 Stdn.). Man entfernt das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Carbonyl bei 25-50°C im Vakuum (0,1 Torr).
Das Rohprodukt wird bei 70-90°C/0,1 Torr sublimiert. Die Ausbeute beträgt etwa 40% d.Th..
Chrom: goldgelbe Kristalle, Fp. 92-93°C.
Molybdän: schwachgelbe Kristalle, Fp. 76-77°C.

7) Diacetonitril-wolfram(0)-tetracarbonyl[110)]

Wie schon früher nachgewiesen werden konnte[111)], entsteht beim 40-stündigen Erhitzen von $W(CO)_6$ in Acetonitril hauptsächlich Diacetonitril-wolfram(0)-tetracarbonyl neben wenig Pentacarbonylverbindung. Der in der Literatur beschriebene Triacetonitrilkomplex des Wolframs kann auf diese Weise nicht rein erhalten werden.
Für weitere Umsetzungen wurde das Substanzgemisch verwendet und die erhaltenen Reaktionsprodukte sorgfältig umkristallisiert.

V. Umsetzungen

1) Metallcarbonylkomplexe des 2.4.6-Triphenylphosphorins

a) 2.4.6-Triphenylphosphorin-metall(0)-pentacarbonyle
(M = Cr, Mo, W)

Zur Darstellung der monosubstituierten Metallpentacarbonyle wurde die von W. S t r o h m e i e r[22] beschriebene, indirekte photochemische Methode verwendet.
1,6 mMol Metallhexacarbonyl werden in 120 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur bis zur Beendigung der Abspaltung von CO mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt (1-3 Stdn.). Diese Umsetzungen zum THF-Komplex verlaufen nicht quantitativ.
Zur Reaktionslösung wird die (nach der gemessenen CO-Abspaltung) berechnete Menge 2.4.6-Triphenylphosphorin gegeben. Bei Zimmertemperatur wird 5 Stdn. gerührt, anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges Metallhexacarbonyl bei 40°C/15 Torr entfernt.

Den Rückstand löst man in der gerade ausreichenden Menge Pentan, klärt die gesättigte Lösung durch Filtration und beläßt sie 2 Tage im Kühlschrank. Die gelben bis orangen Kristalle werden in der Kälte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Sind die Verbindungen nicht analysenrein, werden sie nochmals aus Pentan umkristallisiert.

Die analytischen Daten der Komplexe sind der folgenden Tab. 26, S. 101 zu entnehmen.

Tab. 26

Analytische Daten der Komplexe $C_{23}H_{17}P \cdot M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Ausbeute %	Fp (°C) Farbe	Summenformel	Analysen	C	H	M	Mol.-Gew. (massenspektrometrisch)
2.4.6-Triphenyl-phosphorin-chrom(0)-pentacarbonyl	40	140-41 orange	$C_{28}H_{17}CrO_5P$	Ber.	65,12	3,39	10,07	516,4
				Gef.	65,13	3,58	10,13	516
2.4.6-Triphenyl-phosphorin-molybdän(0)-pentacarbonyl	55	137-39 tiefgelb	$C_{28}H_{17}MoO_5P$	Ber.	60,01	3,06		560,4
				Gef.	59,99	3,14		560
2.4.6-Triphenyl-phosphorin-wolfram(0)-pentacarbonyl	55	152-53 orange	$C_{28}H_{17}WO_5P$	Ber.	51,88	2,64		648,3
				Gef.	51,98	2,65		648

b) cis-Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle (M = Cr, Mo, W)

Norbornadien-metall(0)-tetracarbonyl (im Falle des Wolframs der Diacetonitril-tetracarbonyl-komplex) und 2.4.6-Triphenylphosphorin (Molverhältnis 1:2,1) werden in Tetrahydrofuran (bzw. Dioxan) bei Zimmertemperatur 12 Stdn. gerührt.

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den dunkelbraunen Rückstand in Toluol auf und versetzt bis zur schwachen Trübung mit Pentan. Die durch Filtration geklärte Lösung beläßt man 2 Tage im Kühlschrank.

Der Niederschlag wird in der Kälte isoliert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und, falls nötig, nochmals umkristallisiert.

Die analytischen Daten der Komplexe sind der folgenden Tab. 27, S. 103 zu entnehmen.

Tab. 27

Analytische Daten der Komplexe $(C_{23}H_{17}P)_2M(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Ausbeute %	Fp (°C) (Z.) Farbe	Summenformel	Analysen	C	H	M	Mol.-Gew. (osmometrisch; $CHCl_3$/Benzol)
Bis(2.4.6-triphenyl-phosphorin)-chrom(0)-tetracarbonyl	60	188-90 rot	$C_{50}H_{34}CrO_4P_2$	Ber.	73,89	4,22	6,40	812,8
				Gef.	73,61	4,41	6,54	771/718
Bis(2.4.6-triphenyl-phosphorin)-molybdän(0)-tetracarbonyl	65	196-98 rotbraun	$C_{50}H_{34}MoO_4P_2$	Ber.	70,10	4,00		856,7
				Gef.	70,16	4,29		793/791
Bis(2.4.6-triphenyl-phosphorin)-wolfram(0)-tetracarbonyl	50	214-16 rotbraun	$C_{50}H_{34}WO_4P_2$	Ber.	63,58	3,63		944,6
				Gef.	63,21	3,72		--/952

Die Messungen waren nicht exakt. Es konnten keine konstanten Molgewichte erhalten werden (bis auf die Wolframverbindung); die Werte nahmen ständig ab.

c) 2.4.6-Triphenylphosphorin-chrom(0)-tricarbonyl[62)]

500 mg 2.4.6-Triphenylphosphorin (1,54 mMol) und 508 mg $Cr(CO)_6$ (2,31 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 10-12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten klärt man die tiefbraune Lösung durch Filtration, zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und sublimiert überschüssiges $Cr(CO)_6$ ab. Den roten Rückstand löst man in ca. 5 ml Toluol, versetzt mit 30 ml Pentan und beläßt die Lösung im Kühlschrank.
Nach etwa 2 Tagen isoliert man den langsam kristallisierenden Komplex, den man mit etwas kaltem Pentan wäscht.
Ausbeute: 200 mg (20%) dunkelrotbraune Stäbchen, Fp. 156-58°C (Z.)

$C_{26}H_{17}CrO_3P$ (460,4) Ber. C 67,83 H 3,72 Cr 11,29 O 10,42 P 6,73
Gef. C 67,75 H 3,75 Cr 10,23 O 10,72 P 6,37

Mol.-Gew. 460 (massenspektrometrisch)

d) 2.4.6-Triphenylphosphorin-molybdän(0)-tricarbonyl

500 mg 2.4.6-Triphenylphosphorin (1,54 mMol) und 463 mg Mesitylenmolybdän(0)-tricarbonyl (1,54 mMol) werden in 25 ml Tetrahydrofuran 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt.
Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in ca. 10 ml Toluol auf, versetzt mit 10 ml Pentan, klärt die Lösung durch Filtration und beläßt sie im Kühlschrank.
Nach etwa 2 Tagen werden die dunkelroten Kristalle in der Kälte isoliert und mit kaltem Pentan gewaschen.
Ausbeute: 350 mg (45%), Fp. 152-53°C (Z.).

$C_{26}H_{17}MoO_3P$ (504,4) Ber. C 61,92 H 3,40 Mo 19,02 O 9,52 P 6,14
Gef. C 61,88 H 3,33 Mo 19,06 O 9,94 P 6,33

Mol.-Gew. 504 (massenspektrometrisch)

2) Metallcarbonylkomplexe des 4-Phenylpyridins

4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyle (M = Cr, Mo, W)

5 mMol Metallhexacarbonyl werden in 120 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur bis zur Beendigung der Abspaltung von CO mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt (1-3 Stdn.).
Zur Lösung des Tetrahydrofuran-metall-carbonylkomplexes wird die (nach der gemessenen CO-Abspaltung) berechnete Menge 4-Phenylpyridin gegeben. Bei Zimmertemperatur läßt man 5 Stdn. rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel sowie überschüssiges Metallcarbonyl im Vakuum. Der Rückstand wird in der gerade ausreichenden Menge Tetrahydrofuran gelöst und bis zur schwachen Trübung mit Pentan versetzt. Dann klärt man durch Filtration.
Nach einem Tag im Kühlschrank kristallisieren die gelb bis gelborangen Verbindungen aus. Man isoliert sie in der Kälte, wäscht mit wenig kaltem Pentan und trocknet im Ölpumpenvakuum.

Die analytischen Daten der Komplexe sind der folgenden Tab. 28, S. 106 zu entnehmen.

Tab. 28

Analytische Daten der Komplexe $NC_{11}H_9 \cdot M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Ausbeute %	Fp (°C) Farbe	Summenformel	Analysen	C	H	N	M	Mol.-Gew. (massenspektrometrisch)
4-Phenylpyridin-chrom(0)-pentacarbonyl	50	159-61 Z. gelborange	$C_{16}H_9CrO_5N$	Ber.	55,34	2,61	4,03	14,98	347,3
				Gef.	55,23	2,49	3,89	14,79	347
4-Phenylpyridin-molybdän(0)-pentacarbonyl	45	138-40 Z. gelb	$C_{16}H_9MoO_5N$	Ber.	49,13	2,32	3,58		391,1
				Gef.	50,08	2,64	3,63		391
4-Phenylpyridin-wolfram(0)-pentacarbonyl	55	169-71 Z. orangegelb	$C_{16}H_9WO_5N$	Ber.	40,11	1,89	2,92		479,1
				Gef.	40,27	1,88	2,83		479

3) Metallcarbonylkomplexe des 2.6-Diphenylpyridins

2 g $Cr(CO)_6$ (9,08 mMol) werden mit 925 mg 2.6-Diphenylpyridin (3,99 mMol) in 50 ml Di-n-butyläther 26 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird durch Filtration geklärt.

Nach sehr langsamem Abkühlen konnten aus dem Niederschlag durch Auslesen zwei verschiedene Kristallarten isoliert werden, die mit Pentan bis zur Farblosigkeit gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

a) 2.6-Diphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl

Prismatische, hellorange Kristalle
Ausbeute: ca. 80 mg (5,5%), Fp. 152-53°C.

$C_{20}H_{13}CrO_3N$ (367,3) Ber. C 65,39 H 3,57 Cr 14,16 N 3,81
Gef. C 64,92 H 3,56 Cr 13,78 N 3,70

Mol.-Gew. 367 (massenspektrometrisch)

b) 2.4.6-Diphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl)

Hellorange Nadeln

Ausbeute: ca. 185 mg (9,2%), Fp. 230°C (Z.)

$C_{23}H_{13}Cr_2O_6N$ (503,4) Ber. C 54,88 H 2,60 Cr 20,67 N 2,78
Gef. C 54,30 H 2,59 Cr 20,06 N 2,74

Mol.-Gew. 503 (massenspektrometrisch)

4) Metallcarbonylkomplexe des 2.4.6-Triphenylpyridins

a) 2.4.6-Triphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl

2 g 2.4.6-Triphenylpyridin (6,5 mMol) und 880 mg $Cr(CO)_6$ (4 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert die erkaltete Lösung vom Niederschlag ab, versetzt mit Pentan bis zur schwachen Trübung, klärt durch Filtration und beläßt 2 Tage im Kühlschrank.
Das gelbe Pulver wird in der Kälte isoliert und bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit Pentan gewaschen. Man trocknet im Ölpumpenvakuum.
Ausbeute: 700 mg (40%), Fp. 155°C (Z.).

$C_{26}H_{17}CrO_3N$ (443,4) Ber. C 70,42 H 3,86 Cr 11,73 N 3,16
Gef. C 69,54 H 4,02 Cr 11,55 N 3,04
Mol.-Gew. 443 (massenspektrometrisch)

b) 2.4.6-Triphenylpyridin-bis(chrom(0)-tricarbonyl)

615 mg 2.4.6-Triphenylpyridin (2 mMol) und 1 g $Cr(CO)_6$ (4,5 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Niederschlag zweimal aus siedendem Butyläther umkristallisiert. Das gelbe Produkt wird bis zur Farblosigkeit des Filtrates mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 450 mg (39%), Fp. 190°C (Z.).

$C_{29}H_{17}Cr_2O_6N$ (579,5) Ber. C 60,11 H 2,96 Cr 17,95 N 2,42
Gef. C 60,10 H 3,15 Cr 17,95 N 2,52
Mol.-Gew. 579 (massenspektrometrisch)

c) 2.4.6-Triphenylpyridin-tris(chrom(0)-tricarbonyl)

415 mg 2.4.6-Triphenylpyridin (1,35 mMol) und 2,07 g $Cr(CO)_6$ (9,42 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.
Man filtriert die heiße Lösung, löst den Rückstand in der gerade ausreichenden Menge Tetrahydrofuran und fällt mit Pentan aus. Der Niederschlag wird nochmals aus THF/Pentan umgefällt, mit Pentan gewaschen und der orange Komplex im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 630 mg (65%) Fp. 225°C (Z.).

$C_{32}H_{17}Cr_3O_9N$ (715,5) Ber. C 53,72 H 2,39 Cr 21,81 N 1,96
Gef. C 54,19 H 2,42 Cr 21,06 N 1,78

Mol.-Gew. 729 (osmometrisch in Aceton)

5) Metallcarbonylkomplexe des 1.3.5-Triphenylbenzols

a) 1.3.5-Triphenylbenzol-chrom(0)-tricarbonyl

2 g 1.3.5-Triphenylbenzol (6,5 mMol) und 880 mg $Cr(CO)_6$ (4 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man nimmt den Rückstand in der gerade ausreichenden Menge Tetrahydrofuran auf, versetzt die Lösung bis zur schwachen Trübung mit Pentan und klärt durch Filtration.

Nach 2 Tagen im Kühlschrank lassen sich aus dem gelben Niederschlag durch Auslesen orange, prismatische Kristalle isolieren, die mit Pentan (und wenig THF) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.
Ausbeute: ca. 80 mg (4,5%), Fp. 190°C (Z.).

$C_{27}H_{18}CrO_3$ (442,4) Ber. C 73,30 H 4,10 Cr 11,75
Gef. C 73,68 H 4,57 Cr 12,01

Mol.-Gew. 442 (massenspektrometrisch)

b) 1.3.5-Triphenylbenzol-bis(chrom(0)-tricarbonyl)

700 mg 1.3.5-Triphenylbenzol (2,3 mMol) und 3 g $Cr(CO)_6$ (13,6 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 80 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert die heiße Lösung von einem gelben Niederschlag ab und beläßt sie 2 Tage im Kühlschrank.

Das ausgefallene gelbe Pulver wird nochmals aus Butyläther umkristallisiert, nach seiner Isolierung mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 180 mg (13,6%), Fp. 140°C (Z.).

$C_{30}H_{18}Cr_2O_6$ (578,5) Ber. C 62,29 H 3,14 Cr 17,98
Gef. C 62,47 H 3,44 Cr 17,54

Mol.-Gew. 578 (massenspektrometrisch)

c) 1.3.5-Triphenylbenzol-tris(chrom(0)-tricarbonyl)

700 mg 1.3.5-Triphenylbenzol (2,3 mMol) und 3 g $Cr(CO)_6$ (13,6 mMol) werden in 50 ml Di-n-butyläther 80 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß ab, kristallisiert den Rückstand zweimal aus CH_2Cl_2/Pentan um, wäscht das gelbe Produkt mit Pentan und trocknet im Ölpumpenvakuum. Ausbeute: 230 mg (14%), Fp. 250°C (Z.).

$C_{33}H_{18}Cr_3O_9$ (714,4) Ber. C 55,47 H 2,54 Cr 21,84
Gef. C 55,46 H 2,69 Cr 21,76

Mol.-Gew. 714 (massenspektrometrisch)

E. Zusammenfassung der Ergebnisse

Phenylsubstituierte Phosphorine und Pyridine besitzen drei basische Zentren, die zur Komplexbildung mit Metallen befähigt sein sollten: Das Heteroatom (P oder N) müßte σ-Donoreigenschaften gegenüber Übergangsmetallen aufweisen. Außerdem besteht die Möglichkeit zur π-Bindung des Heterocyclus an Metalltricarbonylreste. Darüberhinaus sollten sich Verbindungen mit den carbocyclischen Phenylsubstituenten als π-Liganden darstellen lassen.

Auf photochemischem Wege sind Metallpentacarbonyle der VI. Nebengruppe mit 2.4.6-Triphenylphosphorin und 4-Phenylpyridin als Liganden darstellbar. Isoliert wurden die Verbindungen $C_{23}H_{17}P \cdot M(CO)_5$ und $C_{11}H_9N \cdot M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W), deren IR-, ^1H- und ^{31}P-NMR-, UV- und Massenspektren diskutiert werden. Nach den spektroskopischen Daten scheint das 2.4.6-Triphenylphosphorin in diesen Komplexen ein etwas besserer π-Akzeptor als die Phosphine zu sein, während sich die Verbindungen mit 4-Phenylpyridin zwanglos in die Reihe anderer Pyridinkomplexe einordnen.

Substitution des Bicyclus in Norbornadien-metall-tetracarbonylen durch 2.4.6-Triphenylphosphorin liefert die stabilen Bis(2.4.6-triphenylphosphorin)-metall(0)-tetracarbonyle $(C_{23}H_{17}P)_2M(CO)_4$ (M = Cr, Mo, W). Anhand der IR-Spektren kann nachgewiesen werden, daß die beiden phosphorhaltigen Liganden in <u>cis</u>-Stellung zueinander stehen. In ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden sich diese Komplexe nicht wesentlich von den Bis(phosphin)-metall-tetracarbonylen.

Bei der thermischen Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit 2.4.6-Triphenylphosphorin in siedendem Dibutyläther oder durch Ligandenaustausch am Mesitylen-molybdän-tricarbonyl in THF erhält man die entsprechenden 2.4.6-Triphenyl-π-phosphorin-metall(0)-tricarbonyle $PC_{23}H_{17} \cdot M(CO)_3$ (M = Cr, Mo).
Aus den CO-Valenzschwingungen folgt, daß das 2.4.6-Triphenylphosphorin in seinem Donor-Akzeptor-Verhalten mit dem Naphthalin oder dem Mesitylen vergleichbar ist.

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren kann eindeutig nachgewiesen werden, daß in diesen Verbindungen das Metallatom am zentralen Heterocyclus π-komplex gebunden ist. Während sie in ihren sonstigen spektroskopischen Eigenschaften den Aromatenkomplexen stark ähneln, sind die $\Delta\delta^{31}$P-Werte mit etwa +175 ppm im Vergleich zu anderen P-haltigen Metallkomplexen ungewöhnlich groß.

Vom 2.6-Diphenyl- und 2.4.6-Triphenylpyridin lassen sich weder σ- noch π-Heteroaromatenkomplexe darstellen. Im Gegensatz zum 2.4.6-Triphenylphosphorin können jedoch sämtliche peripheren Phenylsubstituenten Chromtricarbonylreste π-komplex binden. Es wird über die IR-, ^{1}H-NMR-, UV- und Massenspektren der Verbindungen $NC_{17}H_{13}\cdot nCr(CO)_3$ (n = 1, 2) und $NC_{23}H_{17}\cdot nCr(CO)_3$ (n = 1, 2, 3) berichtet. In ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden sich diese Komplexe nicht wesentlich von anderen Aromaten-chrom-tricarbonylen.

1.3.5-Triphenylbenzol-chrom-tricarbonyl ist den π-Phosphorinkomplexen analog. Die Bindung des Metallatoms an den zentralen Ring wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum bewiesen. Es entsteht durch thermische Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit 1.3.5-Triphenylbenzol in siedendem Dibutyläther, wie auch die anderen Komplexe mit diesem Liganden $C_{24}H_{18}\cdot nCr(CO)_3$ (n = 2, 3). In diesen Fällen sind jedoch alle Metallatome an die peripheren Ringe gebunden.

UV-spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Metallcarbonylkomplexe im sichtbaren Bereich und im 'nahen UV' sind ein gutes Hilfsmittel zur Identifizierung. Allen Komplexen gemeinsam sind die d-d-Übergänge*) am zentralen Metallatom bei ca. 25.000 cm^{-1} und charge-transfer-Absorptionen M→CO sowie π-π*-Übergänge im aromatischen System bei 35.000 cm^{-1}. Darüberhinaus zeigen die π-Komplexe einen Metall-Ring-Übergang, der für die π-Phosphorinverbindungen und das $C_{24}H_{18}\cdot Cr(CO)_3$ bei 28.000 cm^{-1}, für die peripheren Komplexe jedoch bei 30.000 cm^{-1} liegt.

*) s. S. 86

F. Literaturverzeichnis

1) F.Hein, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 195 (1919).

2) T.I.Kealy u. P.L.Pauson, Nature 168, 1039 (1951).

3) H.H.Zeis, M.Tsutsui u. L.Onsager, Abstr. 126. Tagg. Amer. Chem. Soc., New York 1954, S.29-O, sowie Angew. Chem. 67, 24 (1955).

4) E.O.Fischer u. K.Öfele, Chem. Ber. 91, 2395 (1958).

5) R.Burton, M.L.Green, E.W.Abel u. G.Wilkinson, Chem. and Ind. (London) 1958, 1592.

6) E.O.Fischer u. K.Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 (1960).

7) K.R.Jashi u. P.L.Pauson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 326.

8) R.B.King u. M.B.Bisnette, Inorg. Chem. 3, 796 (1964).

9) G.E.Herberich, G.Greiß u. H.F.Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970).

10) G.Märkl, Angew. Chem. 77, 1109 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1023 (1965), vgl. die dort zit. Lit..

11) R.C.Cookson, G.W.A.Fowles u. D.K.Jenkins, J. Chem. Soc. (London) 1965, 6406.

12) E.H.Braye, W.Hübel u. J.Caplier, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4406 (1961).

13) G.Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

14) G.Märkl, F.Lieb u. A.Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967).

15) K.Dimroth u. W.Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968).

16) A.J.Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).

17) K.Dimroth u. F.W.Steuber, Angew. Chem. 79, 410 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 446 (1967).

18) J.C.J.Bart u. J.J.Daly, Angew. Chem. 80, 843 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 811 (1968).

19) W.Fischer, E.Hellner, A.Chatzidakis u. K.Dimroth, Tetrahedron Letters 1968, 6227.

20) W.Hieber u. F.Mühlbauer, Z. anorg. Allg. Chem. 221, 339 (1935).

21) C.S.Kraihanzel u. F.A.Cotton, Inorg. Chem. 2, 533 (1963); vgl. die dort zit. Lit..

22) W.Strohmeier u. F.J.Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

23) L.E.Orgel, Inorg. Chem. 1, 25 (1962).

24) E.O.Fischer, E.Louis, W.Bathelt u. J.Müller, Chem. Ber. 102, 2547 (1969).

25) H.Schumann, O.Stelzer u. U.Niederreuther, J. Organometal. Chem. 16 (1969), P64.

26) F.A.Cotton u. C.S.Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

27) D.J.Darensbourg u. T.L.Brown, Inorg. Chem. 7, 959 (1968).

28) T.A.Magee, C.N.Matthews, T.S.Wang u. J.H.Wotiz, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3200 (1961).

29) s. Literaturzitat 28) und 30).

30) R.J.Angelici u. M.D.Malone, Inorg. Chem. 6, 1731 (1967).

31) W.Strohmeier u. F.J.Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

32) W.A.G.Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).

33) R.P.Stewart u. P.M.Treichel, Inorg. Chem. 7, 1942 (1968).

34) H.Nöth u. M.Ehemann, unveröffentlicht.

35) S.O.Grim, D.A.Wheatland u. W.McFarlane, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

36) G.M.Sheldrick, Trans. Faraday Soc. 63, 1077 (1967).

37) R.W.Rudolph, R.W.Parry u. C.F.Farran, Inorg. Chem. 5, 723 (1966).

38) E.O.Fischer, E.Louis u. R.J.J.Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968).

39) G.Mavel, in J.W.Emsley, J.Feeny u. C.H.Sutcliffe (Eds.), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon, Oxford, 1966, Vol. 1, S. 251.

40) J.R.Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5709 (1956).

41) H.Oehling, W.Schaefer u. A.Schweig, Angew. Chem. 83, 723 (1971).

42) V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Crutchfield u. J.R.Van Wazer, in M.Grayson u. E.J.Griffith (Eds.), Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, Interscience, New York, 1967, S. 277.

43) E.Moser, E.O.Fischer, W.Bathelt, W.Gretner, L.Knauss u. E.Louis, J. Organometal. Chem. 19, 382 (1969).

44) M.M.Crutchfield, C.H.Dungan, J.H.Letcher, V.Mark u. J.R.Van Wazer, Topics Phosphorus Chem., 1967, 5, 19.

45) M.Lenzi u. R.Poilblanc, Compt. rend., 1966, 263, 674; R.Mathieu, M.Lenzi u. R.Poilblanc, ibid, 1968, 266, 806.

46) J.A.Pople, W.G.Schneider u. H.J.Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw Hill, New York, 1959, S. 349.

47) H.Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin (1965), S. 295.

48) loc. cit. 39), Vol. 2, 1966, S. 1054.

49) J.R.Van Wazer u. J.H.Letcher, loc. cit. 42), S. 169.

50) J.H.Letcher u. J.R.Van Wazer, loc. cit. 42), S. 75.

51) A.Saika u. C.P.Slichter, J. Chem. Phys. 22, 26 (1954).

52) K.J.Packer, J.Chem. Soc., 960 (1963).

53) R.B.King, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1412 (1968).

54) J.Lewis, A.R.Manning, J.R.Miller, J.M.Wilson, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1663.

55) B.F.G.Johnson, J.Lewis, J.M.Wilson u. D.T.Thompson, J. Chem. Soc. A, 1445 (1967).

56) R.E.Winters u. R.W.Kiser, Inorg. Chem. 4, 157 (1965).

57) C.G.Barlow u. G.C.Holywell, J. Organometal. Chem. 16, 439 (1969).

58) R.E.Dessy u. L.Wieczorek, J.Amer. Chem. Soc. 91, 4963 (1969).

59) R.Poilblanc u. M.Bigorgne, Bull. Soc. Chim. France, 1301 (1962).

60) F.A.Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

61) S.O.Grim, D.A.Wheatland u. P.R.McAllister, Inorg. Chem. 7, 161 (1968).

62) J.Deberitz u. H.Nöth, Chem. Ber. 103, 2541 (1970).

63) F.A.Cotton, A.D.Liehr u. G.Wilkinson, J. Inorg. nucl. Chem. 1, 175 (1955).

64) R.D.Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960).

65) N.J.Hawkins, H.C.Mattraw, W.W.Sabal u. D.R.Carpenter, J. Chem. Physics 23, 2422 (1955).

66) C.O.Brockway, R.V.G.Ewens u. M.W.Lister, Trans. Faraday Soc. 34, 1350 (1938).

67) B.Deubzer, E.O.Fischer, H.P.Fritz, C.G.Kreiter, N.Kriebitzsch, H.D.Simmons jr. u. B.R.Willeford jr., Chem. Ber. 100, 3084 (1967).

68) W.McFarlane u. S.O.Grim, J. Organometal. Chem. 5, 147 (1966).

69) G.Klopman u. K.Noak, Inorg. Chem. 7, 579 (1968).

70) H.Vahrenkamp u. H.Nöth, Chem. Ber. 105, 1148 (1972).

71) J.R.Van Wazer u. J.H.Letcher, in loc. cit. 42), S. 178.

72) G.Huttner u. B.Krieg, Angew. Chem. 83, 541 (1971).

73) G.Huttner u. O.S.Mills, Privatmitteilung über die Struktur des 1.4-Dimethyl-1.2-dihydro-pyridin-chrom(0)-tricarbonyls.

74) M.F.Bailey u. L.F.Dahl, Inorg. Chem. 4, 1306 (1965).

75) G.Huttner u. O.S.Mills, Chem. Ber. 105, 301 (1972).

76) S.Pignataro u. F.P.Lossing, J. Organometal. Chem. 10, 531 (1967).

77) N.Maoz, A.Mandelbaum u. M.Cais, Tetrahedron Letters, 2087 (1965).

78) J.Müller u. K.Fenderl, Chem. Ber. 103, 3128 (1970).

79) J.Müller u. P.Göser, Chem. Ber. 102, 3314 (1969).

80) B.L.Ross, J.G.Grasselli, W.M.Ritchey u. H.D.Kaez, Inorg. Chem. 2, 1023 (1963).

81) B.W.Cook, R.Jackson, R.G.J.Miller u. D.T.Thompson, J. Chem. Soc. A, 25 (1969).

82) H.D.Murdoch u. R.Henzi, J. Organometal. Chem. 5, 463 (1966).

83) A.E.Tschitschibabin, J. Chem. Soc. (London) 1946, 740.

84) E.O.Fischer, H.A.Goodwin, C.G.Kreiter, H.D.Simmons jr., K.Sonogashira u. S.B.Wild, J. Organometal. Chem. 14, 359 (196.

85) D.J.Cram u. D.J.Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5721 (1960).

86) H.B.Gray u. N.A.Beach, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2922 (1963).

87) D.S.Alderdice, J. Mol. Spectry. 15, 509 (1965).

88) W.Strohmeier u. K.Gerlach, Z. Phys. Chem. 27, 439 (1961).

89) S.Yamada, H.Yamazaki, H.Nishikawa u. R.Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 481 (1960).

90) N.A.Beach u. H.B.Gray, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5713 (1968).

91) R.Ercoli u. A.Mangini, Ric. Sci. Suppl. 28, 2135 (1958).

92) S.Yamada, H.Nakamura u. R.Tsuchida, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 647 (1957); 33, 481 (1960).

93) M.Cais u. R.T.Lindquist, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1167 (1962).

94) E.P.Carr u. H.Stückle, J. Chem. Physics 5, 55 (1938).

95) W.C.Price u. A.D.Walsh, Proc. Roy. Soc. (London) A 191, 22 (1942).

96) P.G.Wilkinson, J. Chem. Physics 24, 917 (1956).

97) E.Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2.Aufl., Berlin 1952; vgl. auch Chem. Ber. 82, 495 (1949).

98) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4.Aufl., Verlag Chemie 1964, S. 362.

99) A.E.Gillam u. D.H.Hey, J. Chem. Soc. (London) 1939, 1170; 1941, 364.

100) J.N.Murrell u. H.C.Longuett-Higgins, J. Chem. Soc. 1955, 2552.

101) A.E.Gillam, D.H.Hey u. A.Lambert, J. Chem. Soc. (London), 1941, 364.

102) H.Saito, J.Fujita u. K.Saito, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 359 (1968).

103) H.H.Jaffe, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4451 (1955).

104) D.G.Carroll u. S.P.McGlynn, Inorg. Chem. 7, 1285 (1968).

105) K.Dimroth, Angew. Chem. 72, 340 (1960).

106) W.Mach, Dissertation Marburg, S. 97 (1969).

107) M.Scholtz, Chem. Ber. 28, 1726 (1895).

108) B.Nickolls u. M.C.Whiting, J. Chem. Soc. 551 (1959).

109) M.A.Bennett, C.Pratt u. G.Wilkinson, J. Chem. Soc. 2037 (1961); R.Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1266 (1959).

110) D.P.Tate, W.R.Knipple u. J.M.Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).

111) J.Deberitz, Diplomarbeit Marburg, S. 40 (1969).

Lebenslauf

Am 22. Februar 1944 wurde ich in Pritzwalk/Ostprignitz geboren, als Sohn der Eheleute Walter Deberitz und Christel, geb. Sebastiani. 1946 verzogen meine Eltern nach Lamstedt an der Niederelbe, 1948 nach Neuhaus/Oste. Dort wurde ich 1950 eingeschult. Seit dem Umzug im selben Jahr lebten wir in Menden/Sauerland, wo mein Vater als Betriebs- und Kundendienstleiter bei einer Autofirma beschäftigt ist.

Bis 1954 besuchte ich die Volksschule und ab Ostern 54 den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Walram-Gymnasiums in Menden. Ostern 1963 bestand ich das Abitur.

Zum Sommersemester 1963 schrieb ich mich an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Chemie ein. Im Juli 1965 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Mai 1968 die mündliche Hauptprüfung ab.

Seit Mai 1968 führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Nöth zuerst in Marburg, dann in München die Diplom- und Doktorarbeit durch. Seit Oktober 1969 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.